

Anisotropie in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $100x\text{BaTiO}_3$
Einkristallen:
Elektromechanische Eigenschaften, Phasenstabilität und
Phasenübergänge in Abhängigkeit des BaTiO_3 -Gehaltes

Vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von

Deborah Schneider, M. Sc.

geboren am 19. Mai 1985 in Frankfurt am Main

1. Gutachten: Prof. Dr. Jürgen Rödel
2. Gutachten: PD Dr. Yuri Genenko

Tag der Einreichung: 10. November 2015
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Januar 2016



D 17

Darmstadt 2016

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die mich auf unterschiedlichste Weisen bei dieser Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Rödel, der es mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe NAW zu promovieren.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem Betreuer und dem Initiator des Projektes Torsten Granzow, bedanken. Auch nach Verlassen der TU stand er jederzeit für Fragen zur Verfügung und unterstützte mich beim Verfassen von Veröffentlichungen und DFG Berichten. Seine optimistische Sichtweise und kreative Art auch der missglücktesten Messkurve einen Sinn zu geben, halfen mir nicht aufzugeben. Ebenfalls möchte ich mich bei Wook Jo für die geduldige Betreuung in der ersten Hälfte meiner Promotion bedanken.

Sehr gerne bedanke ich mich bei Dr. Yuri Genenko, der sich bereit erklärt hat, diese Arbeit zu begutachten.

Für den geduldigen Support in Klärung von Fragen zur Struktur und möglichen Messmethoden, möchte ich mich besonders bei Prof. Dr. Wolfgang Donner, Marton Major und Florian Pforr bedanken. Ich fühlte mich jederzeit im zweiten Stock willkommen und bestens beraten.

Dankbar bin ich auch Herrn Dr. Daniel Rytz, der nicht nur die Kristalle für mich züchtete, sondern auch jederzeit bereitwillig meine Fragen rund um die Kristallzucht beantwortete.

Ein besonderer Höhepunkt meiner Arbeit war der zweimonatige Aufenthalt in Shanghai am SIC-CAS in der Gruppe von Prof. Dr. Haosu Luo, dem ich für die Organisation meines Aufenthaltes und seine Fürsorge vor Ort herzlichst danken möchte. Es war eine interessante und spannende Zeit, die mich motivierte und neue Hoffnung für meine Arbeit schöpfen ließ.

Bei Michael Weber, Michael Heyse, Daniel Isaia und Gundel Fliß möchte ich mich für jegliche technische Unterstützung bedanken.

Die Arbeitszeit gestaltete sich aufgrund der vielen netten Kollegen sehr angenehm. Mein ganz spezieller Dank geht an Eva, ohne deren Einsatz meine Arbeit niemals vollendet worden wäre. Vielen Dank für die gemeinsamen Stunden mit nicht mehr funktionierenden Aufbauten, für den wissenschaftlichen Input, für all die zahlreichen Korrekturen, sowie für den nicht endenden Einsatz, mich bis zum Schluss zu motivieren. Weiterhin möchte ich mich persönlich bei meinen zwei Bürokollegen Raschid und Florian bedanken. Es war eine wunderschöne, lustige und manchmal auch verstörende Zeit in Büro 54 aka 108. Ich werde die unbeschwerten Gespräche über alle Bereiche des Lebens vermissen. Ebenfalls häufig in unserem Büro anzutreffen war Johannes, der sich auf der Suche nach Florian des Öfteren mit mir begnügen musste. Daher möchte ich auch ihm an dieser Stelle für all die netten und manchmal sogar informativen Gespräche bedanken. Nicht zu vergessen sind Eric und Martin, die nie aufhörten mich zu motivieren und bis zum letzten Tag sicherstellten, dass ich auch tatsächlich meine Arbeit vollende. Vielen Dank für diesen unermüdlichen Einsatz. Bei allen anderen Gruppenmitgliedern von NAW möchte ich mich natürlich auch für jede Art von Hilfe und die schöne gemeinsame Zeit bedanken.

Für all den Zuspruch und die Aufmunterung, die ich von außerhalb erhalten habe, möchte ich meinen Freunden und ganz besonders meinen Geschwistern danken.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, die mich immer in meinem Handeln unterstützt und gefördert haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Literaturüberblick	2
2.1	Ferroelektrika	2
2.1.1	Der piezoelektrische Effekt	2
2.1.2	Perowskit-Struktur	3
2.1.3	Phasenübergänge in Perowskiten	3
2.1.4	Polarisation und Domänen	4
2.1.5	Feldabhängige Parameter P , S , ϵ_{33} und d_{33}	5
2.2	Relaxoren	9
2.2.1	Atomare Struktur von Relaxoren und polare Nanoregionen	9
2.2.2	Physikalische Eigenschaften	11
2.2.3	Die Rolle von charakteristischen Temperaturen in Relaxoren	12
2.2.4	Das modifizierte Curie-Weiss-Gesetz	14
2.2.5	Theoretische Ansätze zur Beschreibung von Relaxoren	14
2.3	Keramische Einkristalle	17
2.3.1	Kristallsymmetrie	17
2.3.2	Struktur - und Orientierungsbestimmung	18
2.3.3	Röntgendiffraktometrie	18
2.3.4	Laue-Orientierung	19
2.4	Piezoelektrische Antwort von Einkristallen	20
2.4.1	Die morphotrope Phasengrenze in Mischkristallen	20
2.4.2	Monokline Phase oder Polarisationsrotation?	21
2.4.3	Polarisationsextension	22
2.4.4	Konzept des Domain Engineering	23
2.5	$\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -basierte polykristalline Keramiken und Einkristalle	25
2.5.1	BNT	25
2.5.2	Das System $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $100x\text{BaTiO}_3$	26
2.5.3	BNT- $100x\text{BT}$ Einkristalle	29
3	Experimentelle Methoden	33
3.1	Einkristallzucht - TSSG	33
3.2	ICP-AES	33
3.3	XRD	34
3.4	Probenpräparation	34
3.5	Temperaturabhängige Permittivität	36
3.6	TSDC	37
3.7	Großsignal bei Raumtemperatur	39
3.8	Temperaturabhängige Groß- und Kleinsignalmessungen	40

3.9	Probenübersicht	41
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Struktur und chemische Zusammensetzung	43
4.1.1	Kristallzucht	43
4.1.2	ICP-OES Analyse	43
4.1.3	Röntgenbeugung	45
4.2	Elektrische Charakterisierung: Großsignal bei Raumtemperatur	46
4.2.1	Ergebnis: Polarisation	46
4.2.2	Ergebnis: Dehnung	48
4.2.3	Diskussion: Geometrische Betrachtung	49
4.2.4	Ermüdung der Polarisation	54
4.3	Bestimmung von T_{F-R} und T_d	56
4.3.1	Temperaturabhängige Permittivität	56
4.3.2	Vergleich der Messdaten mit Literaturwerten	62
4.3.3	Diskussion: Permittivität	63
4.3.4	Einfluss von Zusammensetzung und Richtung auf $\epsilon'(T)$	64
4.3.5	Einfluss von Zusammensetzung und Richtung auf die Dispersion von $\epsilon'(T)$	67
4.3.6	Depolarisationsströme (TSDC)	68
4.3.7	Einfluss von Zusammensetzung und Richtung auf Depolarisationsverhalten und Phasenstabilität	71
4.4	Temperaturabhängiges Polungs- und Umschaltverhalten	72
4.4.1	BNT-3,6BT: Groß- und Kleinsignal	73
4.4.2	BNT-5,8BT: Groß- und Kleinsignal	78
4.4.3	BNT-6,3BT: Groß- und Kleinsignal	82
4.4.4	Temperaturabhängigkeit des Polungsfeldes	87
4.4.5	Temperaturabhängigkeit von P_{max} und P_{rem}	88
4.4.6	Polarisationsumkehr in $P(E)$ und $\epsilon'_{33}(E)$	91
4.4.7	Nutzbare Dehnung, d_{33}^* und $d'_{33}(E)$	95
5	Zusammenfassung und Ausblick	100
A	Anhang	103
A.1	BNT-3,6BT	103
A.2	BNT-5,8BT	105
A.3	BNT-6,3BT	107
	Literaturverzeichnis	109

1 Einleitung

Piezoelektrische Materialien finden Anwendung in Aktoren [1], Sensoren [2] und Ultraschallwandlern [3], da sie elektrische und mechanische Signale ineinander umwandeln können. Bisher dominieren bleihaltige Systeme wie Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) oder Blei-Magnesium-Niobat-Blei-Titanat (PMN-PT) den Bereich der piezoelektrischen Werkstoffe. Beide Systeme besitzen eine morphotrope Phasengrenze (MPG), in deren Nähe die Materialien exzellente piezoelektrische sowie elektromechanische Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der Toxizität von Blei und den damit verbundenen Aufforderungen der EU, die Verwendung von Blei zu minimieren [4, 5] ist die Suche nach einem bleifreien Ersatzwerkstoff in den letzten 10 Jahren eines der dominierenden Themen auf diesem Feld.

Hauptaugenmerk liegt dabei auf Oxiden mit Perowskit-Struktur wie z.B. Bismuth-Natrium-Titanat (BNT). Feste Lösungen, bestehend aus BNT und Barium-Titanat (BT) gelten als vielversprechende Kandidaten, vor allem da in diesem Mischsystem eine morphotrope Phasengrenze existiert. Für bleihaltige Systeme besteht Konsens, dass die guten piezoelektrischen Eigenschaften durch eine Rotation der Polarisationsrichtung über eine monokline Zwischenphase zustande kommt. Für bleifreie Materialien ist die strukturelle Ursache der guten piezoelektrischen Eigenschaften noch nicht abschließend geklärt, da hier auch der Relaxorcharakter des Materials einen bedeutenden Einfluss haben kann. Die Theorie der Polarisationsrotation wurde in diesen Systemen noch nicht detailliert überprüft.

Da in bleihaltigen Systemen die Einkristalle den polykristallinen Keramiken in Bezug auf piezoelektrische und elektromechanische Eigenschaften überlegen sind, ist es naheliegend, in bleifreien Systemen ebenfalls Einkristalle genauer zu untersuchen. Zusätzlich sind Einkristalle bestens dafür geeignet, piezoelektrische Eigenschaften als Funktion der Orientierung zu untersuchen, da sich die Anisotropie des Systems direkt bestimmen lässt. Dies erleichtert ebenfalls das Auffinden einer optimalen Schnittrichtung für Anwendungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der kristallographischen Richtung in einkristallinen BNT-BT Proben untersucht.

Um die Frage nach Polarisationsrotation und damit einhergehend großer nutzbarer Dehnung zu beantworten, werden in einem ersten Schritt von drei verschiedenen Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Kristallsymmetrien drei unterschiedliche Schnittrichtungen in Bezug auf piezo- und ferroelektrische Eigenschaften untersucht.

Neben der Polarisationsrotation wird auch das Depolarisationsverhalten und die thermische Stabilität der durch Polung erzeugten ferroelektrischen Zustände untersucht. Die Literatur liefert Hinweise, dass Depolarisation und Zerfall der langreichweitigen Wechselwirkung nicht bei den gleichen Temperaturen auftreten [6, 7] und zudem richtungsabhängig sein können [8]. Weiterhin wird das Umschaltverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Nach erfolgter Polung verhält sich BNT-BT bei Raumtemperatur ferroelektrisch, geht aber bei höheren Temperaturen in einen relaxorartigen Zustand über, weshalb eine Änderung des Umschaltverhaltens mit der Temperatur erwartet werden kann.

2 Grundlagen und Literaturüberblick

In diesem Kapitel wird der theoretische Hintergrund, der für das Verständnis der Daten benötigt wird, vorgestellt. Neben einer generellen Einführung in die Materialklasse der Ferroelektrika und Relaxoren wird zudem näher auf das in dieser Arbeit verwendete Materialsystem $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 100xBaTiO_3 eingegangen.

2.1 Ferroelektrika

Als Ferroelektrika wird eine Gruppe von Materialien bezeichnet, deren Polarisationsrichtung sich mittels elektrischer Felder dauerhaft ändern lässt. Sie verfügen in einem großen Temperatur- und Frequenzbereich über hohe dielektrische Koeffizienten, weshalb sie in Kondensatoren verwendet werden. Zusätzlich verfügen sie über einen großen piezoelektrischen Effekt, der die Verwendung von Ferroelektrika in Sensoren, Aktuatoren und Wandlern ermöglicht. Zusätzlich können sie in Speichermedien, in welchen die Richtung der spontanen Polarisation verwendet wird, um Informationen zu speichern, eingesetzt werden [9].

2.1.1 Der piezoelektrische Effekt

Der wichtigste Anwendungsaspekt der Ferroelektrika ist ihr piezoelektrischer Effekt, der die Umwandlung von elektrischer Spannung in Dehnung oder von Druck in elektrische Spannung beschreibt.

$$D_i = d_{ikl} \sigma_{kl} \quad (2.1)$$

$$S_{ij} = d_{kij} E_k \quad (2.2)$$

Ein externer Druck σ führt zu einer Änderung in der Polarisation beziehungsweise dielektrischen Verschiebung D . Ebenso führt ein äußeres elektrisches Feld zu einer Dehnung S_{ij} . Die Proportionalitätskonstante zwischen den externen und internen Größen ist der piezoelektrische Koeffizient d . Da die meisten Materialsysteme anisotrop sind, ist der piezoelektrische Koeffizient ein Tensor dritten Ranges. Aus kristallographischer Sicht können nur Kristalle ohne Inversionszentrum piezoelektrisch sein.

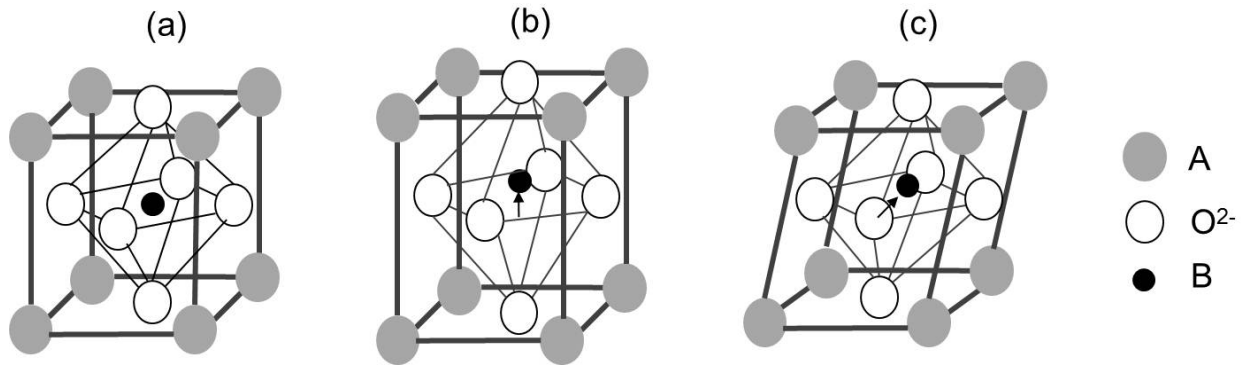


Abbildung 2.1: Einheitszellen von ABO_3 : (a) kubisch paraelektrisch mit $P_S = 0$, (b) tetragonal ferroelektrisch mit $P_S \neq 0$ und (c) rhomboedrisch ferroelektrisch mit $P_S \neq 0$.

2.1.2 Perowskit-Struktur

Viele Ferroelektrika kristallisieren in der Perowskit-Struktur ABO_3 (Abbildung 2.1). In der Hochtemperaturphase sind sie kubisch und paraelektrisch. Unterhalb von T_C , der Curie-Temperatur, welche den strukturellen Übergang in die ferroelektrische Phase beschreibt, bilden sich aufgrund von Verschiebung der Atome in der Einheitszelle neue Phasen. Verschiebt sich das B-Ion entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung entsteht eine rhomboedrische Phase, verschiebt es sich hingegen entlang der $\langle 110 \rangle$ - oder $\langle 001 \rangle$ -Richtung bildet sich eine orthorhombische beziehungsweise tetragonale Phase aus.

In Abbildung 2.1 findet sich eine schematische Darstellung einer perowskitartigen Einheitszelle. Die A-Ionen befinden sich auf den Würfecken, das B-Ion liegt in der Mitte, ist also raumzentriert und die Sauerstoff-Ionen O sind flächenzentriert. Eine alternative Betrachtungsweise sieht die A- und B-Ionen einfach kubisch angeordnet und der Sauerstoff bildet Oktaeder um die B-Ionen aus.

Der Goldschmidt-Faktor

Die Perowskit-Struktur ist nur für bestimmte Atomradienkombinationen stabil. Mit Hilfe des Toleranzfaktors t (Gleichung 2.3) lässt sich diese Stabilität vorhersagen. Er gibt an, wie groß die Positions-Abweichungen der Ionen von der Idealstruktur sind. Je näher der Faktor an 1 ist, umso stabiler ist das System.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.3)$$

mit R_A , R_B , R_O als Radius der A-Platz-, B-Platz- und Sauerstoff-Ionen.

Wenn $t > 1$ gilt, ist das B-Ion zu klein für den Sauerstoff-Oktaeder und es entsteht eine kleine polare Störung. Für $t < 1$ ist das A-Ion zu klein, um die Löcher im Sauerstoff-Oktaeder zu füllen und es kommt zu keiner Bindung zwischen den beiden Ionen. [10]

2.1.3 Phasenübergänge in Perowskiten

Befindet sich der Perowskit in der kubischen Phase, ist er paraelektrisch und die Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ϵ_0 lässt sich durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

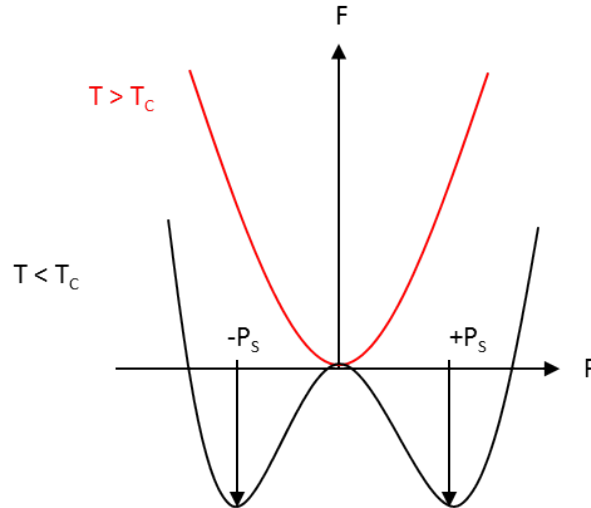


Abbildung 2.2: Die freie Energie F als Funktion des Ordnungsparameters P . Für $T > T_C$ existiert nur ein stabiler Zustand, für $T < T_C$ existieren zwei.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \approx \frac{C}{T - T_0} \quad (2.4)$$

Wird das System unter T_C gekühlt, tritt ein Phasenübergang erster Ordnung auf. Phasenübergänge erster Ordnung manifestieren sich in einer Unstetigkeit in der ersten Ableitung des relevanten thermodynamischen Potentials. Übergänge n -ter Ordnung manifestieren sich entsprechend in einer Unstetigkeit in der n -ten Ableitung. Eine makroskopische Größe, welche sich bei einem Phasenübergang sprunghaft verändert, nennt man Ordnungsparameter. In ferroelektrischen Systemen ist dieser die spontane Polarisierung, welche bei Unterschreitung von T_C sprunghaft von Null auf einen endlichen Wert ansteigt.

Betrachtet man im Zuge der Ginzburg-Landau Theorie die freie Energie des Systems, so erkennt man, dass unterhalb von T_C zwei neue Energieminima gebildet werden. Diese bieten neue stabile Zustände und verursachen den Phasenübergang.

Phasenübergänge können in Ferroelektrika neben Temperatur auch durch Druck, elektrische Felder oder Zusammensetzungen hervorgerufen werden [11]. Gerade der letztere Phasenübergang ist für Anwendungen besonders bedeutsam, da er unabhängig von äußeren Parametern existiert.

2.1.4 Polarisation und Domänen

In Ferroelektrika entwickelt sich eine spontane Polarisierung durch Erzeugung von Dipolmomenten aufgrund von Verschiebungen der Ionen aus ihrer idealen kubischen Anordnung heraus. Die makroskopische Polarisierung P errechnet sich aus der Summe der einzelnen Dipolmomente p_j sowie ihrer Dichte N_j [9]:

$$P = \sum_j N_j p_j. \quad (2.5)$$

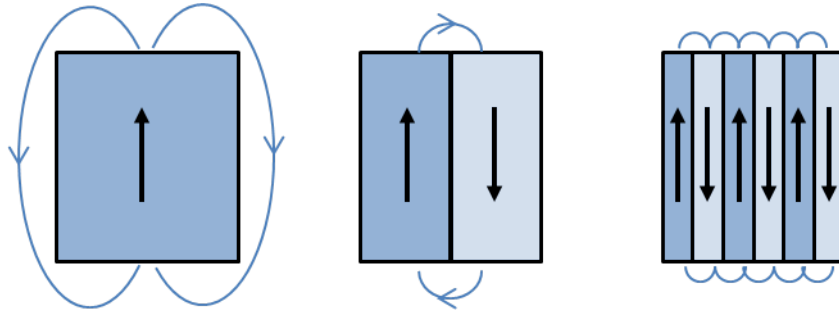


Abbildung 2.3: Entstehung einer multi-Domänenstruktur.

Um die Polarisation zu kompensieren, bauen sich depolarisierende Felder auf, deren Energie minimiert wird, indem der Kristall in mehrere Bereiche zerfällt. Diese Bereiche sind durch einheitliche Orientierung der Dipolmomente charakterisiert und werden als „ferroelektrischen Domänen“ bezeichnet. Die letztendliche Domänenkonfiguration wird durch die Energie, die nötig ist, Domänenwände zu bilden, elastische Spannungs-Felder und freie Ladungsträger beeinflusst. Zusätzlich haben Defekte wie Leerstellen, Versetzungen oder Dotierelemente Einfluss auf die Domänenstruktur [9].

Entsprechend der Kristallstruktur können sich 90° und 180° Domänenwände in tetragonalen Systemen sowie 71° , 109° und 180° Domänenwände in rhomboedrischen Systemen ausbilden. Eine 180° Domänenwand trennt antiparallele Polarisationsvektoren und eine 90° Domänenwand entsprechend zwei Polarisationsvektoren, die senkrecht aufeinander stehen. Während die Polarisationsrichtung der Domänen durch die Kristallsymmetrie bestimmt wird, unterliegt das Domänenbild, das bei Phasenübergängen erzeugt wird, dem Einfluss von Symmetrie der Mutterphase und resultierender Phase sowie Randbedingungen.

2.1.5 Feldabhängige Parameter P , S , ϵ_{33} und d_{33}

In einem Dielektrikum ist die Polarisation beziehungsweise die dielektrische Verschiebung direkt proportional zum angelegten elektrischen Feld und die Proportionalitätskonstante ist das Produkt aus dielektrischer Permittivität des Vakuums und elektrischer Suszeptibilität: $\epsilon_0 \chi_e$. In Ferroelektrika kann in guter Näherung statt χ_e die relative Permittivität ϵ_r verwendet werden, da $\chi_e = \epsilon_r - 1 \approx \epsilon_r$ gilt. Bei Anlegen großer elektrischer Felder ist das Verhalten nicht mehr linear. In Abbildung (2.4) sind exemplarisch feldabhängige Polarisation $P(E)$, Dehnung $S(E)$, Permittivität $\epsilon'(E)$ und piezoelektrischer Koeffizient $d'_{33}(E)$ dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass alle Größen beim Durchlaufen eines bipolaren Zyklus in Ferroelektrika Hysteresen ausbilden. Sie hängen vom Domänenzustand ab, welcher mittels eines Feldes verändert wird. Die Kenngrößen von $P(E)$ und $S(E)$ sind Polungs- und Koerzitivfeld E_{pol} und E_C , die remanente Polarisation P_r und die remanente Dehnung S_r . Polarisation und Dehnung werden auch als Großsignalparameter bezeichnet, da sie mit Feldamplituden gemessen werden, die groß genug sind, um die Polarisation umzukehren. ϵ'_{33} und d'_{33} sind die Kleinsignalparameter, welche mit kleineren Anregungsamplituden gemessen werden, die keine Polarisationsumkehr induzieren.

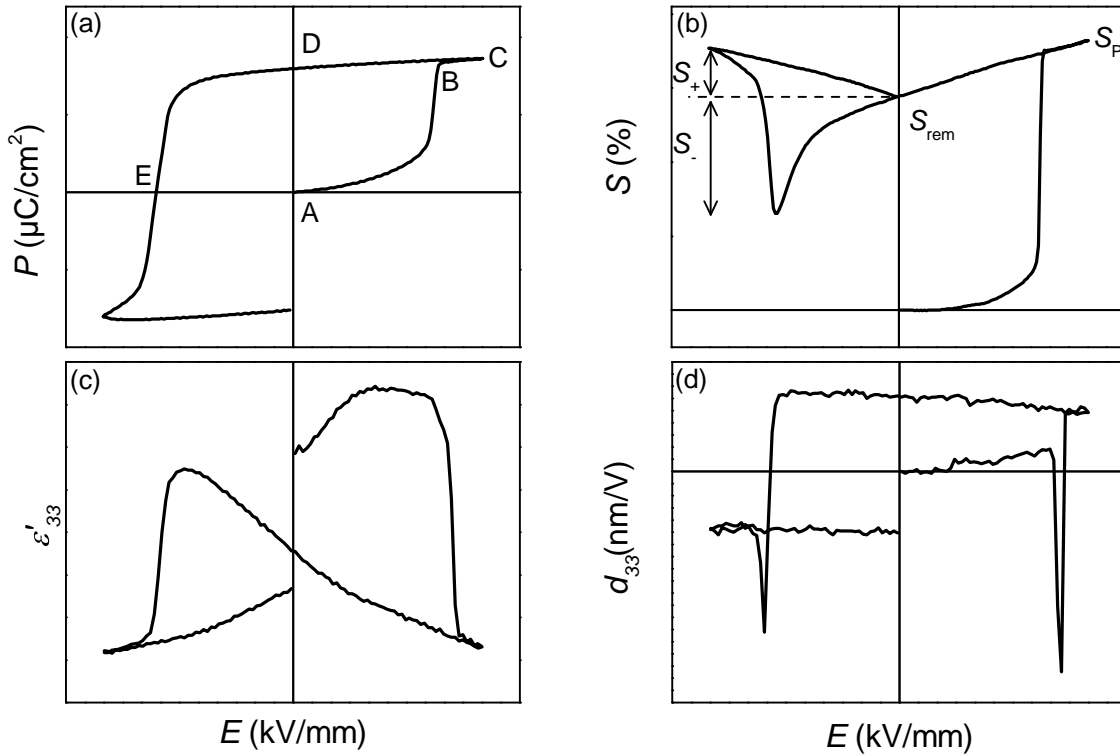


Abbildung 2.4: Hystereseverhalten von $P(E)$, $S(E)$, ϵ_{33} und d_{33} .

Polarisationshysterese

In einer ungepolten Probe sind die Dipolmomente statistisch verteilt und es ist keine makroskopische Polarisation vorhanden (Abbildung 2.4 (a), A). Durch Anlegen eines äußeren Feldes richten sich die Dipolmomente aus und die Polarisation steigt an. Es entsteht die Polarisationskurve oder auch Neukurve (A-B). Bei kleinen Feldern verläuft die Polarisation zunächst linear. Mit Überschreiten einer bestimmten Feldstärke E_{pol} , des Polungsfeldes, fangen die Domänen an zu schalten und orientieren sich möglichst entlang des angelegten externen Feldes. Mathematisch findet sich E_{pol} bei dem Wendepunkt der Neukurve. Bei (B) sind alle Domänen ausgerichtet und der weitere Anstieg der Polarisation bis (C) ist ausschließlich durch die lineare Extension der Dipole verursacht. Wird das Feld reduziert, schalten einige Domänen zurück und die Polarisation sinkt. Bei Nullfeld ist noch eine Restpolarisation, die remanente Polarisation P_{rem} vorhanden (D). Kehrt man das Feld nun um und durchläuft die Kurve in negativer Richtung, wachsen neue Domänen mit umgekehrter Orientierung. Die Feldstärke, bei der sich die Polarisation wieder zu Null mittelt, ist das sogenannte Koerzitivfeld E_C (E). Weitere Felderhöhung in diese Richtung führt zu einer Umpolung der Probe. Das Koerzitivfeld ist betragsmäßig betrachtet größer als das Polungsfeld. Die Größe der remanenten Polarisation ist proportional zur Größe des Dipolmomentes [12]. Die Polarisationsumkehr kann durch Wachstum von existierenden Domänen antiparallel zum Feld, durch Domänenwandbewegung oder durch Nukleation und Wachstum neuer Domänen hervorgerufen werden. Die Domänen können entlang polarer Achsen oder durch Seitwärtsbewegung von

180° Domänenwänden wachsen.

Dehnungskurve

Die Dehnungshysterese (Abbildung 2.4 (b)) wird nicht durch 180° Domänenschalten beeinflusst. Nur nicht-180° Domänenschalten trägt zur Dehnung bei. Diese Hysterese hängt nicht nur vom Domänenschalten ab, sondern auch vom inversen piezoelektrischen Effekt. Die charakteristischen Parameter, die sich aus der Dehnungshysterese ablesen lassen, sind die Polungsdehnung S_P und die remanente Dehnung S_{rem} . Das Minimum der Dehnung wird bei E_C angenommen. Die Dehnungskurve, wegen ihrer Form auch „Schmetterlingskurve“ genannt, wird zum einen durch den normalen inversen piezoelektrische Effekt des Gitters beeinflusst und zum anderen durch Domänenschalten und Bewegung von Domänenwänden.

Für die Anwendung relevant ist vor allem der reversible Part der Dehnung, also der Teil der Dehnung, der bei jedem Zyklus zugänglich ist (S_+). Der Teil der Dehnung, der kleiner als S_{rem} ist, wird S_- genannt.

Permittivität

Während die piezoelektrischen Eigenschaften nur von nicht-180° Domänenschalten beeinflusst werden, unterliegen die ferroelektrischen Eigenschaften wie Polarisierung und Permittivität auch 180° Prozessen. In Abbildung 2.4 (c) ist eine feldabhängige Permittivitätskurve abgebildet. Der anfängliche Anstieg mit Feld ist verursacht durch die steigende Domänenwandmobilität. Die Wände können sich von Defekten losreißen, welche sie bei Nullfeld festhalten. Ebenfalls sorgen Domänen, die ein kleineres Koerzitivfeld haben und somit bei kleineren Feldern schalten, für einen Anstieg. Das Maximum der Kurve liegt in der Nähe des Koerzitivfeldes, wo die meisten Domänen schalten. Bei hohen Feldern sinkt die Permittivität wieder aufgrund von zwei unterschiedlichen Prozessen: Zum einen sinkt die Anzahl der Domänen, da sie mit dem Feld ausgerichtet werden und im Idealfall zu einer einzigen Domäne zusammenwachsen und zum anderen wird die Bewegung der restlichen Domänenwände aufgrund des Feldes unterdrückt. [13]. Es kann auch vorkommen, dass zwei Maxima anstelle eines vorhanden sind [14]. Diese lassen sich auf unterschiedliche Koerzitivfelder von 180° Domänen und nicht-180° Domänen zurückführen.

Der piezoelektrische Koeffizient d_{33}

Die piezoelektrische Antwort in Ferroelektrika besteht aus intrinsischen sowie extrinsischen Anteilen. Der intrinsische Anteil wird durch Verzerrungen der Einheitszelle, die durch den piezoelektrischen Effekt entstehen, hervorgerufen. Der extrinsische Part wird hauptsächlich durch nicht-180° Domänenwandbewegungen verursacht [11]. In vielen ferroelektrischen Keramiken wie $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) und BaTiO_3 wird die piezoelektrische Antwort von Domänenwandbeiträgen dominiert [15]. Die Domänenwandbewegungen selbst werden durch viele Faktoren wie beispielsweise Kristallstruktur, Mikrostruktur der Keramiken, Verunreinigungen, Defekte und lokale Konzentrationsunterschiede beeinflusst [16, 17].

Wird ein elektrisches Feld an ein Ferroelektrikum angelegt (Abbildung 2.4 (d)), so ist die piezoelektrische Antwort zunächst durch die intrinsische ionische Antwort und reversible Domänenwandbewegungen geprägt. Kleine Feldstärken reichen nicht aus, um Domänenwände zu bewegen.

Es können Domänenwandvibrationen oder kleine Wandbewegungen erzeugt werden, aber die Domänenkonfiguration insgesamt betrachtet bleibt unverändert. Erst bei großen Feldern schalten und bilden sich neue Domänen. Die piezoelektrische Antwort steigt dann aufgrund von nicht- 180° Domänenschalten deutlich an [18]. Sie ist nicht mehr linear und entwickelt ein Hystereseverhalten.

2.2 Relaxoren

In diesem Kapitel soll ein allgemeiner Überblick über ferroelektrische Relaxoren gegeben werden. Dabei werden neben grundlegenden physikalischen Eigenschaften auch theoretische Ansätze zur Erklärung der beobachteten Phänomene erläutert.

Relaxoren teilen sich einige Eigenschaften mit „normalen“ Ferroelektrika, weisen aber einige Eigenheiten auf, die später genauer erklärt werden. Aufgrund ihrer piezo- und dielektrischen Eigenschaften sind sie interessant für technische Anwendungen. Neben einem starken piezoelektrischen Effekt weisen sie eine hohe dielektrische Permittivität über einen großen Temperaturbereich auf. Zusätzlich sind in einigen Relaxor-Einkristallen sehr hohe Dehnungen möglich, was sie zu idealen Kandidaten für elektromechanische Anwendungen macht [19].

Erstmalig beobachtet wurde das Relaxorverhalten in Perowskiten mit „Unordnung“ von nicht-isovalenten Ionen wie z.B. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) durch Smolenskii et al. [20]. „Unordnung“ bezeichnet hier die statistische Besetzung der B-Plätze in der Struktur. Smolenskii fand in der temperaturabhängigen Permittivität anstelle eines scharfen Phasenübergangs, wie er in Ferroelektrika vorhanden ist, einen breiten frequenzabhängigen Übergang. Dies veranlasste ihn, die Entdeckung von Materialien mit diffusem Phasenübergang zu veröffentlichen und die Forschung auf dem Gebiet der ferroelektrischen Relaxoren zu eröffnen. Der Begriff „Relaxor“ selbst wurde erst Jahre später in 1987 durch L. E. Cross in der Literatur eingeführt [21]. Die Basis dieses Kapitels bieten die Übersichtsartikel von Cross [22], Samara [23], Bokov [24] und Shvartsman [25].

2.2.1 Atomare Struktur von Relaxoren und polare Nanoregionen

Es gibt einige Merkmale, an denen sich Ferroelektrika und Relaxoren unterscheiden lassen. Relaxoren sind geprägt durch Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Atome. Einerseits ist die Besetzung der Gitterplätze ohne langreichweitige Ordnung, andererseits kommen auch Abweichungen der Ionenpositionen von den „idealen“ Plätzen vor, was zu einer gesamten Unordnung führt [26]. Die exakte Zusammensetzung für das gut untersuchte Blei-Magnesium-Niobat ist $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ mit der Perowskit-Struktur ABO_3 . Auf den Gitterplätzen der B-Ionen sind demnach zwei unterschiedliche Ionen-Arten zu finden. Formal erwartet man für PMN in der Verteilung der B-Ionen ein Verhältnis von 1:2. Experimentell findet man aber mit lokalen Untersuchungsmethoden wie Röntgen- und Neutronenstreuuntersuchungen [27] sowie mit Transmissions-Elektronenmikroskopie ein Verhältnis von 1:1 [28]. Lokal sind die Verteilungen also anders als global, weshalb Gitterverzerrungen im System entstehen. Weiterhin sorgen die unterschiedlichen Valenzen der B-Ionen (Mg^{2+} und Nb^{5+}), deren unterschiedliche Ionen-Radien sowie die verschiedenen Elektronegativitäten für weitere Verzerrung des Gitters. Auch andere Relaxoren weisen eine Unordnung im System auf, weshalb diese als notwendiges Kriterium für das Auftreten von Relaxoreigenschaften anerkannt ist. Neben PMN zählen auch nicht-stöchiometrische Zusammensetzungen wie $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ (PLZT) [29], komplexe Perowskite wie $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) oder $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ sowie feste Lösungen wie $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) und $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT) zu den Relaxoren.

Die Eigenschaften von Relaxoren werden durch ihre polare Struktur bestimmt, die sich von „normalen“ Ferroelektrika unterscheidet. Im Gegensatz zu ferroelektrischen Domänen sind Relaxoren durch sogenannte „polare Nanoregionen“ (PNR) charakterisiert. Ähnlich wie bei ferroelektrischen Domänen handelt es sich um Regionen von gleicher Polarisationsrichtung. Diese sind in Relaxoren jedoch nur wenige Nanometer groß (in PMN bei tiefen Temperaturen etwa 2-10 nm [30]). Ohne die Einwirkung äußerer Einflüsse, wie Druck oder elektrischem Feld, sind sie zufällig orientiert [25]. Zunächst wurde ihre Existenz nur vermutet, dann aber 1983 durch Burns und Dacol experimentell mittels Messung des Brechungsindex in Abhängigkeit der Temperatur bestätigt [31]. Mittlerweile sind PNR dem Experiment direkt zugänglich und lassen sich optisch beispielsweise durch Röntgenstrahlung, Neutronenbeugung oder Transmissionselektronenmikroskopie auflösen [32, 33]. In [34] wurde die Bildung der PNR beim Abkühlen unter Verwendung von Neutronen-Paar-Verteilungs-Funktionen beobachtet.

Auch wenn die Existenz der PNR heute fast unumstritten ist, so ist die Aufklärung, wie und warum sie sich bilden, noch nicht abschließend geklärt. Es gibt zwei unterschiedliche Gruppen von Erklärungsansätzen. Zum einen werden die PNR als Resultat von lokalen Phasenübergängen betrachtet. In diesem Bild besteht der Kristall aus kleinen polaren Inseln, welche in einer kubischen Matrix eingebettet sind [35, 36] (Abbildung 2.5 (a)). In einer alternativen Sichtweise wird der Phasenübergang für den ganzen Kristall angenommen. Er ist vollständig von Nanodomänen, die durch Domänenwände getrennt werden, durchzogen [30] (Abbildung 2.5 (b)).

Diese beiden Bilder experimentell voneinander zu unterscheiden ist sehr schwierig, da zum einen die kubische Matrix lokal betrachtet nicht mehr kubisch erscheinen sollte und zum anderen Domänenwände und Nanodomänen gleiche Dimensionen haben. Da in den Domänenwänden keine ausgezeichnete Polarisationsrichtung vorliegt, würden sich die Domänenwand und die kubische Matrix im Experiment stark ähneln [37].

In einer neueren Studie von Groszewicz et al. wurde diese Frage aufgegriffen und mittels Kernspinresonanz an dem bleifreien Relaxor BNT-100xBT untersucht [38]. Die Ergebnisse deuten auf eine Koexistenz von kubischer und lokaler polarer Phase hin.

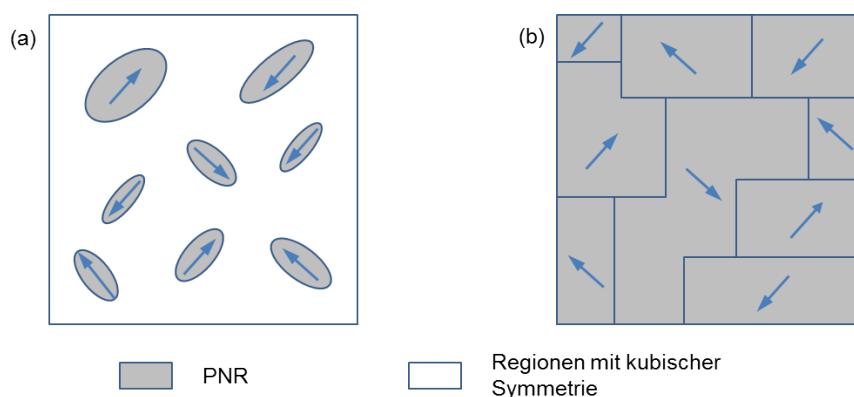


Abbildung 2.5: (a) Polare Nanoregionen in kubischer Matrix, (b) kleine ferroelektrische Domänen (nach [24]).

2.2.2 Physikalische Eigenschaften

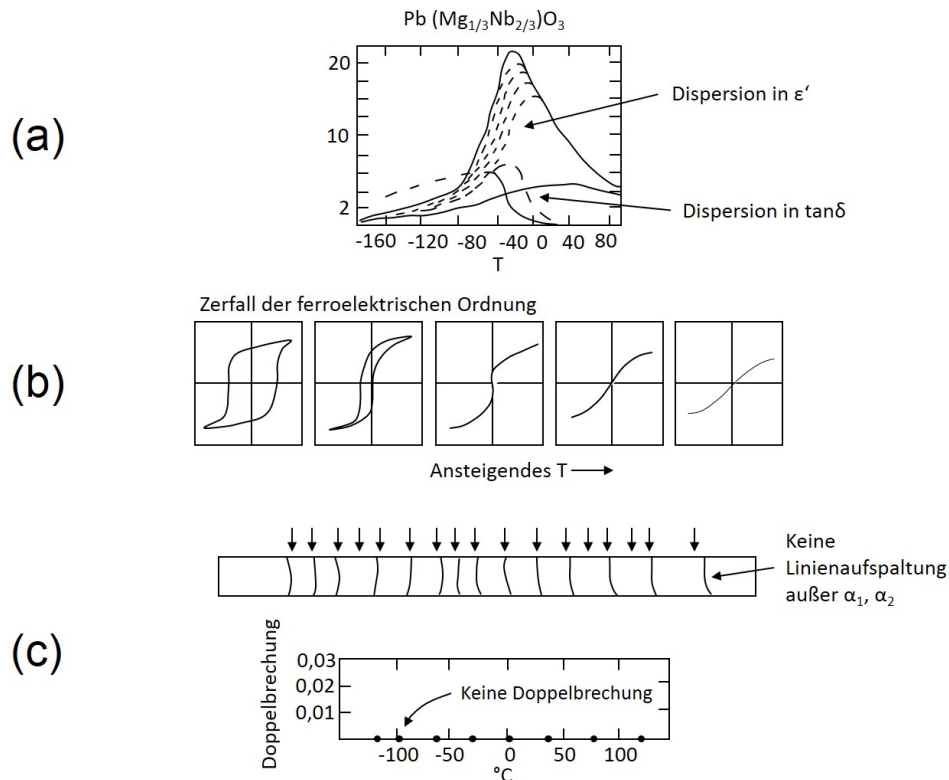


Abbildung 2.6: Die charakteristischen Eigenschaften eines ferroelektrischen Relaxors, am Beispiel von PMN. (a) frequenzabhängige Permittivität, (b) Entwicklung der Polarisationshysteresis mit der Temperatur, (c) fehlende Linienaufspaltung in Röntgenexperimenten und fehlende Doppelbrechung bei Kühlung des Systems (nach [21]).

In Abbildung 2.6 sind einige der für Relaxoren typischen Merkmale anhand von PMN dargestellt. Die charakteristischste Eigenschaft ist der Verlauf der temperaturabhängigen dielektrischen Permittivität (Abbildung 2.6 (a)). Während bei Ferroelektrika ein scharfer Phasenübergang bei T_C in die kubische Phase stattfindet, existiert keine wohldefinierte Phasenumwandlungstemperatur in Relaxoren, da das Maximum der Permittivität breit und frequenzabhängig ist [20]. Für Relaxoren ist demnach auch keine Temperatur T_C definiert, es wird stattdessen die Temperatur des Permittivitätsmaximums T_m betrachtet. Eine solche Frequenzdispersion in der Permittivität alleine reicht nicht aus, um auf einen Relaxor schließen zu können. Calciumtitanat zeigt ein ähnliches dielektrisches Verhalten, ohne dass es Ferroelektrikum oder Relaxor ist [24]. Ein weiteres Indiz auf einen Relaxor ist die temperaturabhängige Änderung der Polarisationshysteresis (Abbildung 2.6 (b)). Mit steigender Temperatur verliert die Hysteresis den ferroelektrischen Charakter, ohne dass es eine kritische Temperatur gibt, bei der die Hysteresis instantan verschwindet und die Antwort linear wird. Dies wird mit der Existenz von polaren Nanoregionen erklärt, welche unter Feld bei höheren Temperaturen makroskopische Domänen ausbilden. Bei Rücknahme des Feldes bleibt jedoch keine messbare Polarisation übrig.

Im Gegensatz zu konventionellen Ferroelektrika markiert die Temperatur T_m , keinen Phasenübergang zwischen paraelektrischer Phase und ferroelektrischen Phase mit langreichweitiger Wech-

selwirkung und makroskopischen Domänen. In Relaxoren wird T_m mit einer Veränderung der Dynamik der PNR assoziiert.

Nicht nur in elektrischen Messungen, sondern auch in strukturellen finden sich Unterschiede zwischen Relaxoren und Ferroelektrika. So ist bei Messung unterhalb von T_m mit Röntgenstrahlung keine Linienaufspaltung zu beobachten (Abbildung 2.6 (c)). Eine Aufspaltung wäre charakteristisch für eine makroskopische Veränderung des Zellvolumens und somit für eine Veränderung der Struktur. Relaxoren erscheinen aus makroskopischer Sicht kubisch und bleiben das auch unterhalb des Permittivitätsmaximums. Gestützt wird diese Beobachtung durch das Fehlen von optischer Anisotropie, die in Ferroelektrika zu Doppelbrechung führt).

2.2.3 Die Rolle von charakteristischen Temperaturen in Relaxoren

Relaxoren zeigen je nach Temperatur stark unterschiedliche Eigenschaften, weshalb auch von unterschiedlichen Phasen gesprochen wird. In der Hochtemperaturphase erscheinen sie unpolar und paraelektrisch. Die Permittivität folgt dem Curie-Weiss Gesetz, solange die Temperatur des Systems oberhalb der sogenannten „Burns Temperatur“ T_B (manchmal in der Literatur auch durch T_d gekennzeichnet), liegt. Unterhalb von T_B erscheinen polare Nanoregionen, welche nur schwach miteinander wechselwirken und daher frei rotieren können. Diese Phase nennt sich „ergodische Relaxorphase“ [24]. Wird das System abgekühlt, so findet sich bei T_m das Maximum der Permittivität. T_m korreliert jedoch nicht mit einem Phasenübergang.

Bei niedrigeren Temperaturen hängt das Verhalten davon ab, auf welchem Weg die Temperatur erreicht worden ist. Ein vorhandenes externes elektrisches Feld kann strukturelle Änderungen induzieren und entsprechend das Verhalten des Materials verändern. In Abbildung (2.7) sind drei verschiedene Szenarien dargestellt, die den Relaxor entweder in einen ferroelektrischen oder in einen glasartigen Zustand überführen.

Der einfachste Fall ist die Betrachtung des Relaxors im Nullfeld. Der erreichte Zustand ist hier nicht von der Temperaturhistorie abhängig, die charakteristischen Temperaturen verändern sich bei Aufheizen und Abkühlen nicht. Bei Kühlung kann das System entweder in einen ferroelektrischen oder in einen relaxorartigen Zustand übergehen, abhängig von der Art und Weise, wie die polaren Nanodomänen wachsen. Wird das System abgekühlt, steigt die Wechselwirkung zwischen den PNR an. Die Anzahl der PNR verringert sich [34], weil mehrere PNR zusammenwachsen. Diese Gruppe der Relaxoren wird auch „klassische Relaxoren“ genannt, der auch PMN angehört [39]. Die unterschiedlich großen PNR und ihre zufällige Wechselwirkung untereinander führt zu dem breiten diffusen Peak in der Permittivität. Die PNR Dynamik friert bei tiefen Temperaturen ein und es findet ein Übergang in einen glasartigen Zustand bei T_f statt. In diesem Zustand bildet sich keine langreichweitige Wechselwirkung aus, das System ist also weiterhin makroskopisch unpolar. Dieser Zustand wird „nicht-ergodischer Relaxorzustand“ genannt [24] und kann durch genügend hohe elektrische Felder in einen ferroelektrischen Zustand gebracht werden [40]. Der ferroelektrische Zustand bleibt in diesem Temperaturbereich dann auch nach Abschalten des externen Feldes noch erhalten.

Neben dem Übergang in eine Relaxorphase ist es auch möglich, dass das System einen spontanen Phasenübergang in eine ferroelektrische Phase durchläuft. Die polaren Nanodomänen wachsen

zu großen Domänen zusammen und durchsetzen die ganze Probe [23]. Der Übergang findet bei der gleichen Temperatur $T_C = T_m$ statt, wie aus Abbildung (2.7(a)) ersichtlich wird. Unter Feld stimmen diese beiden Temperaturen nicht mehr überein.

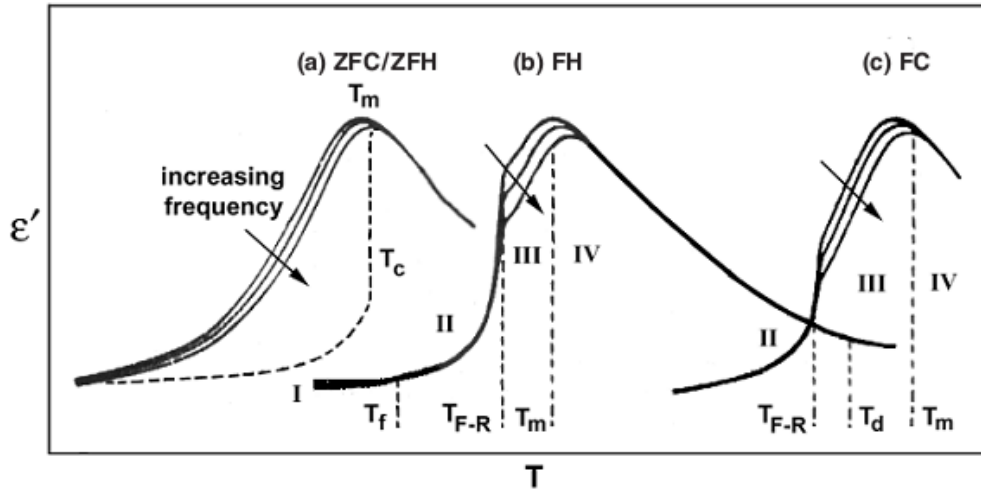


Abbildung 2.7: Permittivität und charakteristische Temperaturen. In Bild (a) ist die Permittivität einer ohne Feld gekühlten Probe dargestellt (ZF), in Bild (b) die einer unter Feld geheizten Probe und in Bild (c) die einer mit Feld gekühlten Probe [23]. ©IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

In Abbildung 2.7 (b) ist der Verlauf der Permittivität unter Feld bei Aufheizen dargestellt. Es lassen sich vier verschiedene Abschnitte, die jeweils mit charakteristischen Temperaturen korreliert sind, definieren. Bei tiefen Temperaturen $T < T_f$ befindet sich das System in einem gefrorenen Zustand. Die Nanodomänen sind zufällig orientiert und erstarrt. Das elektrische Feld hat keinen messbaren Effekt auf die Nanodomänen. In dem zweiten Temperaturbereich $T_f < T < T_{F-R}$ fangen die Nanodomänen an, sich im Feld auszurichten und Makrodomänen zu bilden. Es entsteht eine ferroelektrische Phase, in der keine Frequenzdispersion zu beobachten ist. Der dritte Bereich ist der relaxorartige Bereich in dem Temperaturintervall $T_{F-R} < T < T_m$. Die thermische Energie reicht aus, um die feldstabilisierte Ordnung aufzubrechen. Die Makrodomänen zerfallen in Nanodomänen und die Permittivität weist Frequenzdispersion auf. Durch weiteres Aufheizen erreicht das System den ergodischen Relaxorzustand. Weit oberhalb T_m liegt die Burns-Temperatur T_B oder auch T_d , die als Grenztemperatur für die Existenz von Nanodomänen gilt.

Im Abbildung 2.7 (c) ist der Verlauf der Permittivität unter Feldkühlung abgebildet. Es gibt im Gegensatz zu dem eben diskutierten Fall nur drei verschiedene Phasen. Für $T > T_{F-R}$ ist das Verhalten bei Kühlung unter Feld gleich dem bei Heizen. Unterhalb von T_{F-R} entstehen aus den Nanodomänen aufgrund des Feldeinflusses Makrodomänen. Es entwickelt sich wieder ein stabiler langreichweitiger ferroelektrischer Zustand.

2.2.4 Das modifizierte Curie-Weiss-Gesetz

Uchino und Nomura haben zur Unterscheidung zwischen Ferroelektrika und Relaxoren eine empirische Gleichung vorgeschlagen, welche die Permittivität im Fall eines diffusen Phasenüberganges oberhalb der Curie Temperatur beschreibt [41]. Hierfür modifizierten sie das Curie-Weiss-Gesetz (CW-Gesetz) und führten einen zusätzlichen Exponenten γ ein. Nimmt γ den Wert 1 an, so handelt es sich um das gewöhnliche CW-Gesetz und das Material ist rein ferroelektrisch. Gilt $\gamma = 2$, ist der Phasenübergang diffus und es handelt sich um einen Relaxor.

$$\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon_m} = C^{-1}(T - T_m)^\gamma \quad (2.6)$$

ϵ_m ist das Maximum der Permittivität bei der Temperatur T_m und C ist eine Konstante.

2.2.5 Theoretische Ansätze zur Beschreibung von Relaxoren

Zur Beschreibung der experimentell beobachteten Eigenschaften wurden im Laufe der Zeit in der Literatur verschiedene Modelle diskutiert. Bis heute existiert jedoch keine Theorie, die alle Eigenschaften der Relaxoren erfasst. Im Folgenden werden exemplarisch einige der Ansätze, welche größere Beachtung in der Forschungsgemeinschaft gefunden haben, kurz vorgestellt.

Ferroelektrika mit diffusem Phasenübergang (Smolenskii, 1960)

Die erste Theorie zu Relaxoren stammt von Smolenskii [42]. Er assoziierte das Maximum in der Permittivität der Relaxoren mit einem Phasenübergang, wie er in Ferroelektrika bekannt war. Den frequenzabhängigen, sogenannten „diffusen Phasenübergang“ erklärt er in Analogie zu dem diffusen Phasenübergang, wie er ihn zuvor in BaTiO_3 - BaSnO_3 gefunden hatte, mit einer inhomogenen Verteilung der Kationen [43]. Die so entstandenen lokalen Konzentrationsunterschiede führen zu unterschiedlichen Curie-Temperaturen.

Das superparaelektrische Modell (Cross, 1987)

In dem superparaelektrischen Modell, welches von Cross eingeführt wurde [21], werden Relaxoren als Ensembles von nicht wechselwirkenden polaren Regionen betrachtet. Jede polare Region zeigt für sich alleine ferroelektrisches Verhalten und hat ihre eigene Curie-Temperatur. Durch die Überlagerung der verschiedenen Übergangstemperaturen wird aus dem scharfen Maximum in der Permittivität, wie es für gewöhnliche Ferroelektrika beobachtet wird, ein breites (diffuses) Maximum. Neben den Curie-Temperaturen kann auch die Richtung der spontanen Polarisierung von Region zu Region unterschiedlich sein. Die Energiebarriere, die bei Änderung der Polarisationsrichtung überwunden werden muss, soll von gleicher Größenordnung wie die thermische Energie sein und zudem von der Größe der jeweiligen Region abhängen. Dieses führt somit zu

unterschiedlichen charakteristischen Relaxationszeiten. Als Konsequenz frieren verschiedene Regionen bei unterschiedlichen Temperaturen ein, was im Experiment in der Frequenzabhängigkeit der Permittivität sichtbar ist.

Das Dipol-Glas Modell (Viehland, 1990)

Das Dipol-Glas Modell wird in der Literatur von mehreren Autoren diskutiert [31, 44–46]. Die Grundannahme in diesem Modell ist, dass sich Relaxoren ähnlich wie Gläser (z.B. magnetische Spingläser oder elektrische Dipol-Gläser) verhalten. Die zwei notwendigen Bedingungen für ein glasartiges System sind (i) eine Unordnung im System auf makroskopischer Ebene und (ii) frustrierte Wechselwirkung von polaren Momenten [47]. Im Unterschied zu dem eben besprochenen superparaelektrischen Ansatz, existiert eine Wechselwirkung zwischen den Regionen, welche mit sinkender Temperatur ansteigt. Bei hohen Temperaturen können sich die Regionen noch unabhängig voneinander bewegen, bei tiefen Temperaturen frieren sie durch ihre Wechselwirkung bedingt in einem metastabilen Zustand ein.

Um die Glas-Theorie zu untermauern und die Existenz der Einfriertemperatur T_f nachzuweisen, wurde erstmalig die Vogel-Fulcher-Gleichung auf Relaxoren angewendet:

$$\tau = \frac{1}{\omega_0} \exp \left[\frac{E_a}{k(T - T_f)} \right] \quad (2.7)$$

Hierbei ist τ die charakteristische Relaxationszeit, E_a die Aktivierungsenergie und T_f die Einfriertemperatur.

Es wurde vorgeschlagen, dass der Übergang in ein glasartiges System mit eingefrorenen Dipolmomenten zufälliger Orientierung aufgrund von frustrierter Korrelation zwischen paraelektrischen Momenten erscheint. Die Erfüllung der Vogel-Fulcher-Gleichung wurde als Zeichen dafür gedeutet, dass das System bei T_f einfriert.

Das Zufallsfeld Modell (Westphal et al., 1992)

Das Zufallsfeld Modell ist ein Gegenentwurf zu dem Dipol-Glas Modell. Die beobachteten Barkhausensprünge ¹ sind im Rahmen des Dipol-Glass Modells nicht erklärbar. Domänen sollten also in einer Theorie berücksichtigt werden. In dem Zufallsfeld-Modell besteht die Relaxorphase aus nur einer Phase und nicht aus mehreren koexistierenden Phasen. Unterhalb von T_C zerbricht das System in mehrere kleine Domänen, anstatt eine langreichweitige Wechselwirkung auszubilden. Die Domänen bleiben klein, da sie dem Einfluss von eingefrorenen Zufallsfeldern unterliegen, welche durch chemische Unordnung erzeugt werden [30]. Wie ein stabiler Domänenzustand aufgrund eingefrorener elektrischer Felder etabliert werden kann, beschreiben Imry und Ma 1975 [48]. Anstelle einer kubischen unpolaren Matrix, in der Nanoregionen eingebettet sind, gibt es in diesem Bild Domänenwände.

¹Barkhausensprung: Die Änderung der Polarisation durch stetige Änderung des äußeren elektrischen Feldes ist selbst nicht stetig, sondern geschieht in kleinen Sprüngen, den Barkhausensprüngen. Die Domänenwände verschieben sich zunächst, bevor die Dipolmomente umklappen, ohne dass weitere Felderhöhung nötig ist.

Das sphärisches Zufallsbindung-Zufallsfeld Modell (Pirc und Blinc, 1999)

Das sphärische Zufallsbindung-Zufallsfeld (SRFRB) Modell wurde von Blinc et al. entwickelt, um das beobachtete Verhalten von PMN Einkristallen in der zweidimensionalen ^{93}Nb Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) zu beschreiben [49, 50]. Aus den Messungen wurde zum einen die Temperaturabhängigkeit des Edwards-Anderson Parameters q_{AE} ermittelt und zum anderen die Verteilungsfunktion $W(\vec{p})$ der lokalen Polarisation. Das Verhalten von q_{AE} weist auf ein zwei-Phasen System hin, da zwei unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten beobachtet wurden. Während q_{AE} für fixierte Nanodomänen, welche als Quelle der Zufallsfelder angesehen werden, in der Region des Phasenüberganges temperaturunabhängig ist, besteht für umorientierbare polare Gruppen eine starke Temperaturabhängigkeit. Das Bild, auf dem das Modell basiert, sieht ein System aus umorientierbaren miteinander wechselwirkenden polaren Gruppen, welche in einer zufälligen Anordnung von fixierten Nanodomänen eingebettet sind. Der Hamilton Operator zur Beschreibung der Wechselwirkungen der polaren Gruppen setzt sich aus drei Teilen zusammen:

$$H = -\underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}_{\text{Zufallsbänder}} - \underbrace{\sum_i \vec{h}_i \cdot \vec{S}_i}_{\text{Zufallsfelder}} - \underbrace{g \sum_i E \cdot \vec{S}_i}_{\text{Einfluss externes Feld}} \quad (2.8)$$

\vec{S}_i ist ein dimensionsloser Ordnungsparameter, welcher direkt proportional zum Gesamtdipolmoment einer polaren Gruppe ist. J_{ij} repräsentiert die zufällig gerichteten Bindungen und \vec{h}_i stehen für die lokalen elektrischen Zufallsfelder. Der erste Teil des Operators spiegelt also die Zufallsbindungs-Theorie und der zweite Teil die Zufallsfeld-Theorie wieder. Der dritte Term berücksichtigt ein externes elektrisches Feld \vec{E}_i und fasst in der Konstanten g den durchschnittlichen Dipolmoment einer polaren Nanoregion zusammen [51]. Beide Zufallsparameter J_{ij} und h_i unterliegen der Gaußverteilung. Die Zufallsfelder unterliegen dabei der unkorrelierten Verteilung, was zu einer molekularfeldähnlichen Theorie analog den Dipolgläsern führt [52]. Das Modell kombiniert somit elektrische Zufallsfelder mit den Eigenschaften von Dipolgläsern und fasst sie in einem Modell zusammen.

2.3 Keramische Einkristalle

Werkstoffe lassen sich in unterschiedliche Gruppen einteilen. Die Hauptgruppen sind Metalle, Keramiken, Gläser sowie Polymere. Diese Einteilung basiert im Wesentlichen auf der chemischen Zusammensetzung und der atomaren Struktur der Werkstoffe. Eine weitere Gruppe bilden die Verbundwerkstoffe, welche sich aus mehreren unterschiedlichen Werkstoffen zusammensetzen [53]. Gemäß Definition handelt es sich bei Keramiken um Materialien, die durch Verfestigung infolge von Hitzeeinwirkung zwischen ca. 800 °C und 2000 °C aus anorganischen nichtmetallischen Pulvern entstanden sind [54]. Keramiken können sowohl polykristallin als auch einkristallin sein.

Einkristalle setzen sich aus einer periodischen Anordnung von Atomen zu einem makroskopischen Kristall zusammen und bilden so ein durchgehend homogenes Kristallgitter aus. Eine polykristalline Keramik hingegen besteht aus vielen zufällig orientierten Einkristallen, den Körnern, und hat eine heterogene Struktur [55]. Da der Herstellungsprozess der polykristallinen Keramiken gegenüber dem von Einkristallen einfacher und kostengünstiger ist [56], kommen in der Praxis mehrheitlich polykristalline Keramiken zum Einsatz. Um jedoch ein tieferes Verständnis für das Entstehen der physikalischen Eigenschaften im Zusammenhang mit der Struktur von polykristallinen Keramiken zu erlangen, sind Einkristalle geeignete Forschungsobjekte, da die Systemantworten nicht aus einer Überlagerung von verschiedenen orientierten Körnern bestehen, sondern sich eindeutig einer Richtung zuordnen lassen.

2.3.1 Kristallsymmetrie

Die Kristallsymmetrie wird durch Kombination von strukturellen Symmetrieelementen, wie z.B. Rotationsachsen oder Spiegelebenen mit einem Translationsgitter beschrieben. Im dreidimensionalen Raum lassen sich 14 verschiedene solcher Gitter (Bravais-Gitter) sowie 32 kristallographische Punktgruppen (Kristallklassen) ausmachen. Daraus resultieren letztendlich 230 verschiedene Variationsmöglichkeiten (Raumgruppen) zwischen Gitter und Symmetrieelementen. In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Kristallsysteme aufgelistet.

In dieser Arbeit vorrangig von Bedeutung sein werden die kubische, rhomboedrische und tetragonale Einheitszelle, sowie die sogenannten $C3cm$, $R3m$, $R3c$, $P4bm$ und $P4mm$ Raumgruppen. C, R und P geben die Zentrierung an. 3cm, 3c, 4mm und 4bm die kristallographischen Punktgruppen.

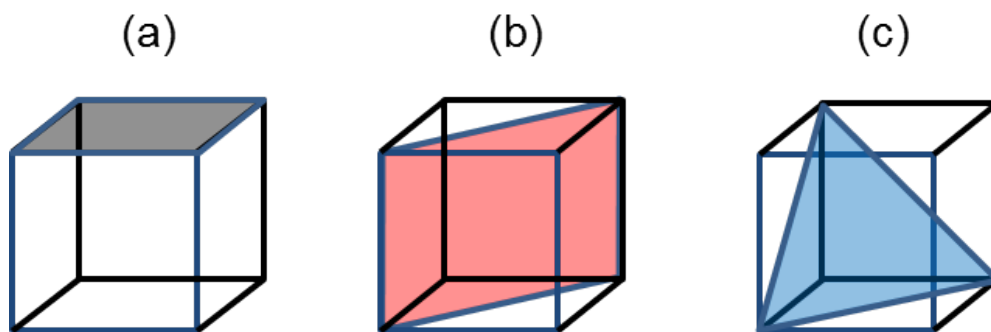
Nomenklatur in Einkristallen

Die mathematische Beschreibung von Kristallen erfolgt durch Angabe von Koordinaten der Atom-Basis, von Kristallebenen sowie Richtungen. Letztere werden durch die Millerschen Indizes quantifiziert.

Eine spezifische Ebene wird durch runde Klammern () gekennzeichnet, eine Schar von identischen Ebenen durch geschweifte Klammern {}. Für die Richtungen werden eckige Klammern [] sowie spitze Klammern <> verwendet. Oftmals wird aufgrund der vorherrschenden Symmetrie erst durch Aufbringen von externen Randbedingungen, wie z.B. elektrischen Feldern, eine Richtung ausgezeichnet. In Abbildung (2.8) sind die in dieser Arbeit verwendeten Ebenen (001), (110) und (111) schematisch dargestellt.

Tabelle 2.1: Übersicht über Punktgruppen in den sieben Kristallsystemen [55].

Gitteranzahl	Gitter	Punktgruppen
1	triklin	2
2	monoklin	3
4	orthorhombisch	3
2	tetragonal	7
1	hexagonal	7
1	rhomboedrisch	5
3	kubisch	5
14	Bravais-Gitter	32

**Abbildung 2.8:** Exemplarische Lage der Hauptebenen in einem kubischen System: a) (001), b) (110) und c) (111)

2.3.2 Struktur - und Orientierungsbestimmung

Die Struktur und Orientierung von Einkristallen lässt sich mit Hilfe von Röntgenbeugung bestimmen. Strahlen werden gemäß der Bragg Gleichung (2.9) am Kristallgitter reflektiert. Die Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung, der Netzebenenabstand d , der Einfalls - und Reflexionswinkel Θ und die Ordnung n der Beugung stehen in folgendem Zusammenhang:

$$n\lambda = 2d\sin(\Theta) \quad (2.9)$$

Für eine kubische Struktur mit Gitterkonstante a gilt für den Abstand der Gitterebenen

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.10)$$

wobei h, k, l die Millerschen-Indizes zur Beschreibung der Netzebenen sind.

2.3.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der Kristallstruktur kann Pulverdiffraktometrie verwendet werden. Die im Pulver zufällig orientierten Kristalle werden mit monochromatischem Licht bestrahlt und das reflek-

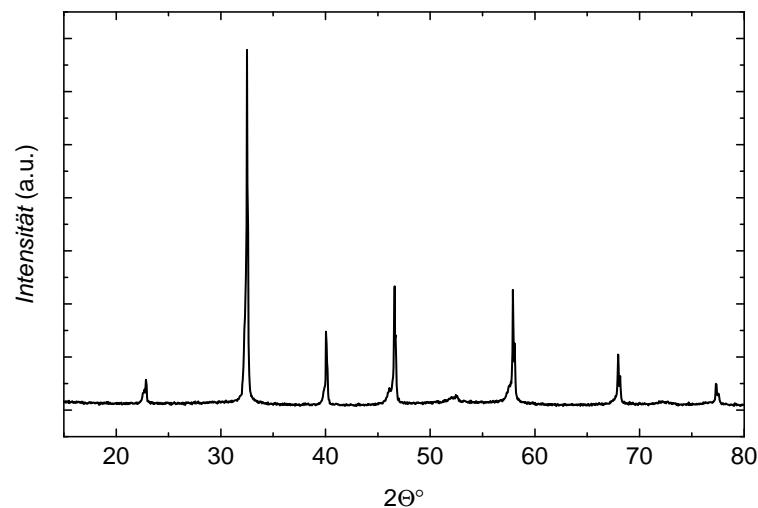


Abbildung 2.9: Pulverdiffraktogramm mit monochromatischem Licht.

tierte Licht mittels Detektor gemessen. Als Resultat erhält man ein Diffraktogramm, in dem je nach Symmetrie, also bei Erfüllung von Gleichung (2.9), bei unterschiedlichen 2Θ -Werten Reflexe auftreten (Abbildung 2.9). Da die Wellenlänge bekannt ist, lassen sich Rückschlüsse auf die Kristallstruktur ziehen.

2.3.4 Laue-Orientierung

Röntgenstrahlung kann nicht nur für Strukturaufklärung genutzt werden, sondern im Fall von Einkristallen auch für die Orientierung. In diesem Fall wird polychromatisches Licht verwendet, da die Bragg Bedingung nur für einen bereits perfekt ausgerichteten Kristall erfüllt ist. Mit polychromatischem Licht findet sich für jede Netzebene eine passende Wellenlänge, sodass jede Netzebene detektiert wird. Anders als in Pulverdiffraktogrammen sind die Reflexe punktförmig und haben je nach Orientierung und Struktur feste Muster (Abbildung 2.10). Ist die Struktur bekannt, lässt sich das Reflexmuster eindeutig einer Orientierung zuordnen.

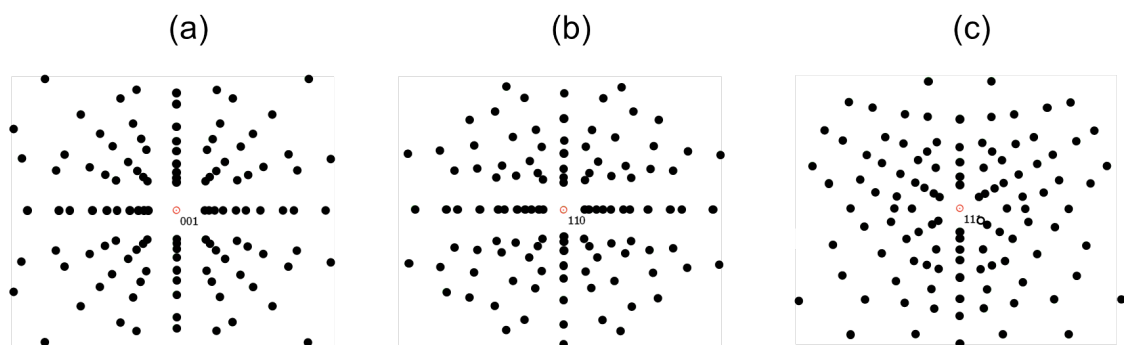


Abbildung 2.10: Laue Muster a) (001)-Ebene, b) (110)-Ebene und c) (111)-Ebene.

2.4 Piezoelektrische Antwort von Einkristallen

In relaxorartigen bleihaltigen Einkristallen, wie z.B. PMN-PT und PZN-PT, wurden nach Polung entlang der nicht-polaren [001]-Richtung extrem hohe piezoelektrische Antworten gemessen [19, 57]. In PMN-PT ist der piezoelektrische Effekt in den Einkristallen bis zu 10 Mal größer als in den polykristallinen Keramiken. Basierend auf dieser Entdeckung wurden einkristalline Mischkristallsysteme mit einem Relaxor- und einem ferroelektrischen Endglied für Anwendungen interessant. In bleihaltigen Systemen ist die Kombination aus morphotroper Phasengrenze (MPG) mit monokliner Zwischenphase und Polarisationsrotation der Schlüssel zur hohen Dehnung. Der Ursprung der Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften in bleifreien Perowskiten hingegen ist noch Gegenstand aktueller Forschung.

2.4.1 Die morphotrope Phasengrenze in Mischkristallen

Die morphotrope Phasengrenze spielt eine große Rolle bei der Entwicklung von neuen Materialien, da gerade die anwendungsrelevanten Parameter piezoelektrischer Koeffizient oder elektro-mechanischer Kopplungsfaktor dort maximale Werte erreichen. Viele ferroelektrische Materialien bestehen aus festen Lösungen, bei denen zwei oder mehr Systeme unterschiedlicher Symmetrie miteinander kombiniert werden. Je nach Verhältnis der Komponenten bilden sich Phasen unterschiedlicher Symmetrie aus. Ebenso wie die Temperatur die Struktur eines Materials beeinflussen kann, kann die Zusammensetzung die Gesamtstruktur verändern. Ist der Übergang von einer Phase in eine andere temperaturunabhängig, spricht man von einer „morphotropen Phasengrenze“. Die zwei benachbarten Phasen haben dann die gleiche freie Gibbs-Energie [58].

In dem weit verbreiteten PZT trennt die MPG die Zr-reiche rhomboedrische Phase von der Ti-reichen tetragonalen Phase, wie in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt ist. Neben PZT wurden auch in PZN-PT [59] und PMN-PT [60, 61] morphotrope Phasengrenzen gefunden.

Es ist allgemein akzeptiert, dass die verbesserten piezoelektrischen Eigenschaften nahe der MPG durch eine erhöhte Polarisierbarkeit erreicht werden. Die Existenz von zwei energetisch gleichen Phasen erlaubt eine optimale Ausrichtung der Domänen während des Polungsprozesses. Mittels der phänomenologischen Landau-Ginzburg-Devonshire Theorie zeigt Damjanovic, dass die Ursache für die verbesserten Eigenschaften eher in einer Abflachung des Profils der freien Gibbs Energie an der MPG liegt [62].

Seit Park und Shrout 1997 sehr hohe Dehnungen in PZN-PT Einkristallen gefunden haben [19], konzentriert sich die Forschung auf physikalische und strukturelle Eigenschaften von Systemen nahe einer MPG. Der entscheidende Faktor für die erhöhten Eigenschaften ist offenbar die Phasentransformation unter elektrischem Feld von der rhomboedrischen zur tetragonalen Phase. Dieser Prozess wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert.

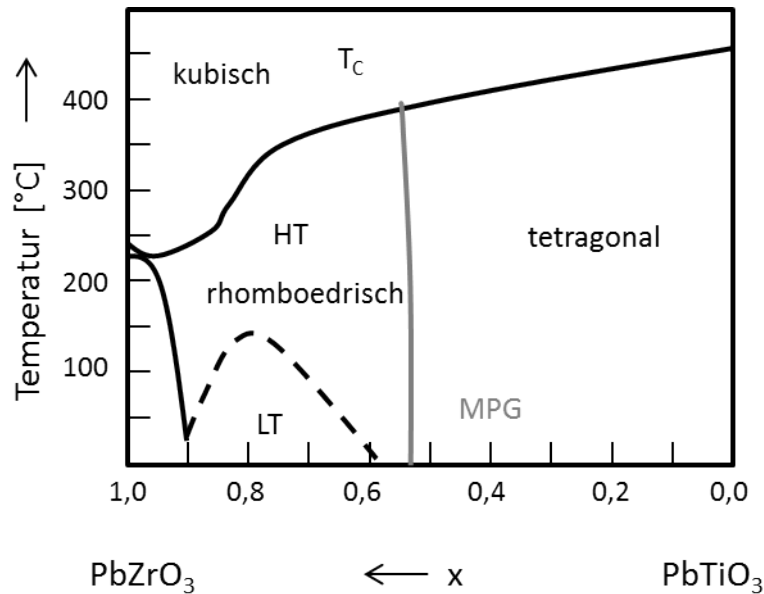


Abbildung 2.11: Schematisches Phasendiagramm von PZT. HT steht für die „Hochtemperatur“ und LT für die „Niedertemperatur“ rhomboedrische Phase bei hohem Zr-Gehalt. Bei niedrigem Zr-Gehalt ist das System tetragonal. Getrennt werden die beiden Phasen durch die vertikal verlaufende MPG (gemäß [56]).

2.4.2 Monokline Phase oder Polarisationsrotation?

Als 1999 Noheda für PZT eine monokline Phase als Pufferphase zwischen der rhomboedrischen und tetragonalen Phase publizierte [63], änderte sich das Bild der MPG. Offenbar findet kein direkter Übergang von R nach T statt, sondern ein indirekter über eine monokline Zwischenphase. Theoretische Unterstützung lieferten first principle Berechnungen durch Bellaiche et al. [64] und Vanderbilt et al. [65]. Die Polarisationsvektoren sind in rhomboedrischen Systemen in $\langle 111 \rangle$ - und in tetragonalen Systemen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung fixiert, während in einer monoklinen Phase die Vektoren entlang einer Ebene durch alle möglichen pseudokubischen Richtungen rotieren können und so positiv zu Polarisation und Dehnung beitragen. Beugungsexperimente an PZN-PT [66] und PMN-PT Einkristallen [61, 67] deckten ebenfalls die Existenz einer monoklinen Zwischenphase an der MPG auf, was die Schlussfolgerung zulässt, dass die monokline Phase der Schlüssel zu einer hohen Dehnung ist.

Fu und Cohen haben den Mechanismus der Polarisationsrotation eingeführt und erstmalig am Beispiel von Bariumtitanat berechnet [68]. First principle Rechnungen zeigen, dass die Phasentransformation von R nach T in kleinen Schritten entlang eines Pfades verläuft. Die hohe Antwort resultiert also aus Änderungen in den Einheitszellenparametern. Die monokline Phase bietet aufgrund ihrer niedrigen Symmetrie fast kontinuierliche Polarisationsrotationspfade und dient als Brücke zwischen einer rhomboedrischen und einer tetragonalen Phase, indem sie die Rotation des Polarisationsvektors vereinfacht [69]. Je nach System, Orientierung und Feldrichtung sind unterschiedliche Rotationspfade möglich. Zusätzlich sind sie nicht einfach umkehrbar [70]. Neben der Rotation in die tetragonale Phase ist auch die Rotation aus der tetragonalen Phase heraus in die rhomboedrische möglich [71].

Nicht alle Wissenschaftler vertreten die Ansicht, dass die Annahme einer monoklinen Phase korrekt ist. Dieses steht im Fokus der „ferroelectric adaptive phase“ Theorie, gemäß derer die monokline Phase tatsächlich aus miniaturisierten rhomboedrischen und tetragonalen Mikrodomänen besteht. Auf makroskopischer Ebene erscheint die Phase im Experiment monoklin, mikroskopisch (≈ 10 nm) jedoch strukturell inhomogen [72, 73].

2.4.3 Polarisationsextension

Damjanovic hält die Polarisationsextension für wichtiger und einflussreicher als die Rotation [74]. Polarisationsextension kann bei einem temperaturbedingten Übergang von einer ferroelektrischen zu einer paraelektrischen Phase stattfinden. Sie ist daher eine Folge der Temperaturinstabilität der Phasen. Während die Polarisationsrotation an der MPG stattfindet und die transversalen Koeffizienten d_{15} und χ_{11} erhöht werden, ist Extension temperaturabhängig, findet nahe dem Curie-Punkt statt und führt zu einer Erhöhung der longitudinalen Koeffizienten d_{33} und χ_{33} . Insgesamt betrachtet ist der Effekt der Extension größer als der der Rotation [74]. Um eine möglichst große Dehnung zu erhalten, sollte man den Effekt der Polarisationsextension nutzen, ohne zugleich von der Temperatur abhängig zu sein. Eine Option ist die Bildung einer Phasengrenze zwischen polarer und unpolarer Phase, wobei die unpolare Phase die Rolle der kubischen Phase nahe dem Curie-Punkt übernimmt. Solch ein Übergang wurde beispielsweise in der nicht-ferroelektrischen festen Lösung zwischen polarem AlN und nicht-piezoelektrischem ScN realisiert.

Das von Damjanovic entworfene schematische Phasendiagramm für ein System mit guten piezoelektrischen Eigenschaften basiert ausschließlich auf intrinsischen strukturellen Veränderungen des Gitters. Es lässt den extrinsischen Beitrag durch Domänenwandbewegungen [18] außen vor. Weiterhin weist Damjanovic darauf hin, dass es sich bei der unpolaren Phase besser nicht um eine antiferroelektrische handeln sollte. Das liegt daran, dass Extension und Rotation sich auf Einheitszellengröße abspielen. Antiferroelektrische Materialien sind zwar makroskopisch betrachtet unpolar, die einzelnen Einheitszellen hingegen sind polar. Die Extension würde also nur in abgeschwächter Form stattfinden.

Während in bleihaltigen Systemen das Konzept der Polarisationsrotation als gesichert gilt, sind entsprechende Hinweise darauf in bleifreien Systemen noch nicht gefunden worden. In BNT-100xBT scheint die Polarisationsextension eine größere Bedeutung für die Erhöhung der Eigenschaften an der MPG zu haben, als eine Rotation [75]. Auch wenn 2014 in Zusammensetzungen entlang der MPG monokline Phasen entdeckt wurden, so sind diese keine Zwischenphasen zwischen rhomboedrischen und tetragonalen Phasen und somit nicht förderlich für eine Polarisationsrotation [76]. Weiterhin erschwerend bei der Aufklärung des Mechanismus an der MPG kommt hinzu, dass diese sich mittels elektrischer Felder verschieben, beziehungsweise zerstören und neu kreieren lässt [77].

2.4.4 Konzept des Domain Engineering

Neben der Polarisationsrotation findet sich auch das Konzept des „Domain Engineering“ zur Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften in der Literatur. Das Grundprinzip beruht auf der Optimierung der Domänenwanddichte zur Erhöhung des extrinsischen Piezokoeffizienten. Studien zur Abhängigkeit der piezoelektrischen Eigenschaften von der Domänengröße haben gezeigt, dass kleine Domänen in besseren Eigenschaften resultieren [78].

Die Domänenstruktur in Ferroelektrika lässt sich durch gezieltes Polen verändern. In einem rhomboedrischen System liegt die spontane Polarisation entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achse [19]. Polen entlang der $[001]$ -Richtung induziert eine makroskopische $4mm$ Symmetrie, entlang der $[110]$ -Richtung eine $mm2$ Symmetrie und entlang der $[111]$ -Richtung eine eindomänige $3m$ Symmetrie [79]. Mikroskopisch betrachtet bleibt der Kristall rhomboedrisch.

In rhomboedrischen Einkristallen gibt es acht mögliche Orientierungen für die spontane Polarisation. Wird ein Feld in $[111]$ -Richtung angelegt, bleibt nur noch eine mögliche Orientierung übrig und das System kann in einen eindomänen Zustand überführt werden (siehe Abbildung 2.12 (c)). Dieser Zustand verfügt über sehr gute d_{15} -Werte, aber gleichzeitig niedrige d_{33} -Werte [80].

Wird das Feld in $[001]$ -Richtung angelegt, verbleiben vier mögliche Orientierungen: $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ (Abbildung 2.12 (b)). Es wird also ein mehrdomäniger Zustand erzeugt. Da die vier verbleibenden Domänenzustände energetisch äquivalent sind, können sich die Domänenwände unter Feld in $[001]$ -Richtung nicht bewegen. Die in diese Richtung erzeugte Domänenkonfiguration ist daher stabil und aufgrund fehlender Domänenwandbewegungen zeigt die feldabhängige Dehnungskurve keine Remanenz [81]. Das angelegte Feld sollte aber nicht zu groß sein, damit kein struktureller Phasenübergang in eine tetragonale Phase induziert wird.

Hervorragende piezoelektrische Konstanten treten in rhomboedrischen Systemen vor allem entlang der $[001]$ -Achse auf [19, 57, 82]. Entlang nicht-polarer Achsen kann sich der Polarisationsvektor unter Feldeinfluss leichter umorientieren und so die piezoelektrische Konstante erhöhen [78].

Wird das Polungsfeld in $[110]$ -Richtung angelegt, werden zwei energetisch gleiche Domänenzustände induziert (Abbildung 2.12 (d)). Die d_{32} - und d_{15} -Koeffizienten profitieren von dieser Konfiguration.

In einem ungepolten tetragonalen System gibt es sechs äquivalente Richtungen. Legt man das Feld in $[001]$ -Richtung an, wird analog der $[111]$ -Richtung im rhomboedrischen System ein eindomäniger Zustand etabliert. Legt man das Feld in $[110]$ -Richtung an, gibt es zwei mögliche Domänenorientierungen und in $[111]$ -Richtung sind es drei.

Davis et al. haben den transversalen d_{31} -Wert für rhomboedrisches PMN-33PT, orthorhombisches KNbO_3 , tetragonales BT und tetragonales PT berechnet [83]. Für BT, PMN-33PT und KN finden sich die größten d_{33} -Werte entlang unpolarer Achsen. In diesen Materialien trägt die Polarisationsrotation signifikant zur Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften bei, wenn das Feld entlang einer unpolaren Achse angelegt wird, da es große d_{15} Werte gibt. Eindomäniges PT hingegen hat einen kleinen d_{15} Koeffizienten und daher einen maximalen d_{33} -Wert entlang der polaren Achse.

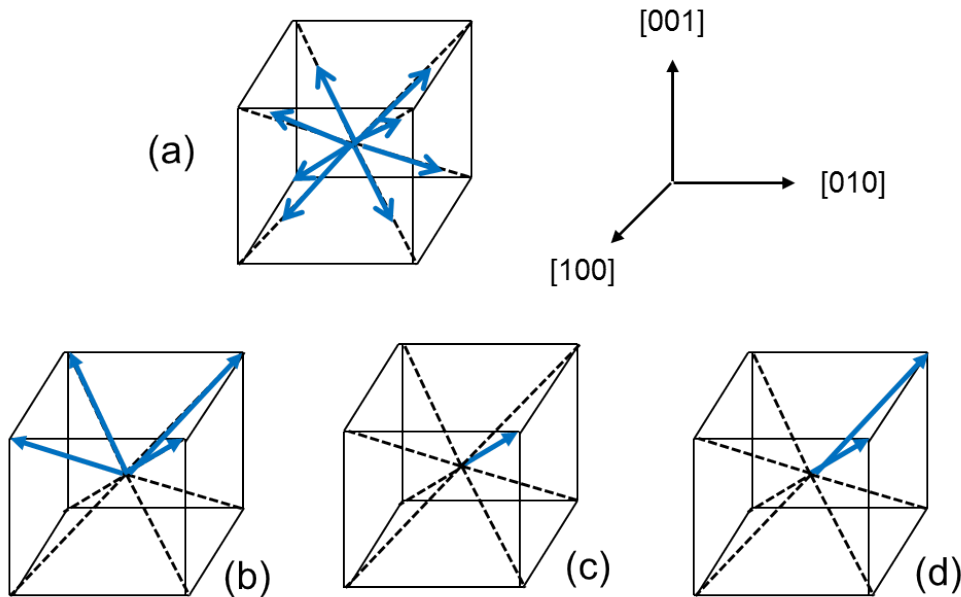


Abbildung 2.12: (a) In einem rhomboedrischen System gibt es acht mögliche Orientierungen für die spontane Polarisation. (b) Vier Orientierungen bleiben nach Feldanlegen in [001]-Richtung. (c) Nach Polen in [111]-Richtung bleibt eine mögliche Richtung. (d) Nach Polen in [110]-Richtung bleiben zwei Orientierungen möglich.

Für die Permittivität ergeben sich folgende Erwartungen: Polt man ein rhomboedrisches System entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung, werden vier unterschiedliche Typen von Domänen erzeugt und dementsprechend auch viele Domänenwände. Die Werte der Permittivität sollten in diese Richtung am höchsten sein. Entlang der $\langle 110 \rangle$ werden zwei verschiedene Arten von Domänen erzeugt, die Anzahl der Wände wird reduziert und die Permittivität sollte kleiner als in $\langle 110 \rangle$ -Richtung sein. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist ein eindomäniger Zustand zu erwarten, welcher zu einer kleineren Permittivität führt. In einem tetragonalen System sind die Erwartungen entsprechend umgekehrt. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung sollte ein eindomäniger Zustand induzierbar sein und die Permittivität ein Minimum haben. In $\langle 110 \rangle$ Richtung sind zwei verschiedene Domärentypen zu erwarten und die Permittivität sollte höher sein als in $\langle 001 \rangle$. In $\langle 111 \rangle$ Richtung gibt es drei energetisch äquivalente Domärentypen und entsprechend werden entlang dieser Richtung die größten Permittivitätswerte erwartet.

2.5 Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-basierte polykristalline Keramiken und Einkristalle

Bleibasierte Materialien sollen aufgrund der Flüchtigkeit und Toxizität von PbO durch bleifreie Materialien ersetzt werden [4, 5]. Auf der Suche nach geeigneten Ersatzmaterialien wurden unter anderem Ferroelektrika mit Perowskit-Struktur [84, 85], Wolfram Bronze Struktur [86, 87] sowie Bismuth Schichtstruktur [88, 88] entwickelt. Die perowskitartige Gruppe mit beispielsweise BNT- [89, 90], KNN- [91, 92] oder BT-basierten [93] Ferroelektrika zeigt die besten piezoelektrischen Eigenschaften.

2.5.1 BNT

BNT hat mit 220 °C eine vergleichsweise hohe Depolarisationstemperatur [85], was den möglichen Anwendungsbereich vergrößert. Andererseits hat BNT eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine Koerzitivfeldstärke von 7,3 kV/mm, was die vollständige Polung von BNT erschwert. Das Phasendiagramm für diesen Mischkristall ist bis heute noch nicht endgültig aufgestellt. Bei Raumtemperatur wird BNT als rhomboedrisch oder monoklin gesehen.

Im Jahr 2002 haben Jones et al. mittels Neutronenpulverbeugung an gemörsertem einkristallinen BNT die Phasenübergänge aufgeklärt [94]. Ihren Ergebnissen zufolge hat BNT bei Raumtemperatur eine $R3c$ Struktur, die durch gegenphasige Sauerstoffoktaederverkippung ($a^-a^-a^-$ in Glazer Schreibweise [95]) und Verschiebung der Kationen entlang der [111]-Richtung charakterisiert ist. Zwischen 255 °C und 400 °C koexistieren die rhomboedrische $R3c$ Phase sowie die tetragonale $P4bm$ Phase, welche durch das $a^0a^0c^+$ System und eine Verschiebung der Ionen entlang der c-Achse charakterisiert wird. Zwischen 400 °C und 500 °C ist die Phase rein tetragonal $P4bm$ und zwischen 500 °C und 540 °C koexistiert diese neben der kubischen $Pm\bar{3}m$ Phase. Bei 540 °C findet der Übergang in die rein kubische Phase statt. Studien von Gorfman und Thomas 2010 korrigierten die Struktur bei Raumtemperatur auf eine monoklinische Cc Struktur [96]. Unterstützt wird dieses Ergebnis durch hochauflösende XRD Messungen in 2011 von Aksel et al. [97]. 2013 haben Ge et al. Neutronenuntersuchungen an BNT Einkristallen vorgenommen, um die monokline Struktur zu bestätigen. Ihre Ergebnisse deuten auf eine rhomboedrische $R3c$ Struktur bei Raumtemperatur hin [98]. TEM Messungen von Levin und Reaney [99] zeigen, dass mittelnde Messmethoden, wie beispielsweise XRD, zurecht auf eine monokline Struktur hindeuten, auch wenn das System auf nanoskopischer Ebene aus koexistierenden $a^-a^-c^+$ Verkippungen besteht. Auch wenn BNT gleichfalls wie PMN als Relaxor eingestuft wird, so gibt es dennoch Unterschiede zwischen den beiden Materialien. Im Gegensatz zu PMN findet sich in BNT beispielsweise keine Frequenzdispersion des dielektrischen Permittivitätsmaximums [100]. Anders als in PMN wird in BNT der Depolarisationsprozess durch die Entstehung von nicht ferroelektrischen Regionen (phasengleiche Verkippung), in dem ansonsten feldstabilisierten rhomboedrischen Zustand hervorgerufen [101]. Weiterhin steigt die Intensität der diffusen Streuung in BNT nicht wie in PMN ungewöhnlich stark an, wenn sich die Temperatur von der Hochtemperaturphase kommend T_m nähert [102].

2.5.2 Das System $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $100x\text{BaTiO}_3$

Ein großer Nachteil von reinem BNT sind die hohe Leitfähigkeit und die damit verbundenen Schwierigkeiten, das Material zu polen sowie die hohen Koerzitivfelder. Um diese Nachteile zu mindern und eine Verbesserung der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften zu erreichen, wurden vor allem feste Lösungen von BNT mit beispielsweise $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ [103], BaTiO_3 [85] oder $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ [104] untersucht.

In BNT- $100x\text{BT}$ entsteht ein kompliziertes Phasenverhalten für $0,06 \leq x \leq 0,1$ zwischen rhomboedrischen, tetragonalen und pseudokubischen Phasenanteilen. In der Nähe von $x = 0,06$ sind die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften erhöht und d_{33} erreicht Werte bis zu 125 pC/N. Wird das System aufgeheizt, durchläuft es einen Phasenübergang in eine nicht polare Phase und verliert seine piezoelektrischen Eigenschaften bei ca. 150 °C [85].

Mehr als 20 Jahre später nach der erstmaligen Veröffentlichung 1991 sind die Untersuchungen für dieses System noch nicht abgeschlossen. Neben diversen Phasendiagrammen finden sich auch sehr unterschiedliche Angaben über ferroelektrische und dielektrische Eigenschaften der einzelnen Zusammensetzungen in der Literatur.

Das erste Phasendiagramm von BNT- $100x\text{BT}$ in der Literatur stammt von Takenaka et al. [85] und wurde aus elektrischen Messungen und Röntgenmessungen gewonnen. Es wird eine MPG zwischen rhomboedrischer und tetragonaler Phase für $0,06 < x < 0,07$ aufgrund der dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften angenommen. Obwohl auf einen relaxorartigen Charakter hingewiesen wird, enthält das erstellte Diagramm keinen Hinweis darauf. Die Hochtemperaturphase wird stattdessen als antiferroelektrisch angegeben. 2007 erstellten Hiruma et al. ein verändertes Phasendiagramm mittels dielektrischer und piezoelektrischer Messungen [105]. Es beinhaltet die verschiedenen Phasenumwandlungstemperaturen T_d , T_{R-T} sowie T_m und berücksichtigt keine antiferroelektrische Phase. Die Phase für niedrige BT-Gehalte wird als rhomboedrisch und die für höhere Gehalte als tetragonal betrachtet. Entlang der MPG bei $x = 0,06$ sind die Übergangstemperaturen am niedrigsten. Die Existenz einer antiferroelektrischen Phase wurde von Wylie et al. durch Ramanmessungen ausgeschlossen, da bei hohen Temperaturen, in der das System antiferroelektrisch sein sollte, noch polare Aktivitäten gemessen wurden [106]. Nachdem die antiferroelektrische Phase ausgeschlossen werden konnte, wird das System BNT- $100x\text{BT}$ in der Literatur als Relaxor behandelt [107].

Ranjan et al. führten Röntgenmessungen (XRD) an Pulverproben im Bereich von $0 \leq x \leq 0,1$ durch [108]. Für $x \leq 0,055$ ist das System rhomboedrisch und durchläuft einen Phasenübergang bei $x = 0,06$ in eine pseudokubische Phase. Anzeichen für eine tetragonale Phase in Form von Reflexaufspaltung wurden im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nicht gefunden.

In einer neueren Studie untersuchten Ranjan et al. umfassend den Bereich von $0 \leq x \leq 0,11$ mittels Raman-, ferroelektrischer und piezoelektrischer Messungen sowie Röntgen- und Neutronenpulverbeugung [109]. Sie erhielten für die verschiedenen Messverfahren unterschiedliche Ergebnisse. Die Röntgendaten bei Raumtemperatur deuteten auf drei Phasen in dem untersuchten Zusammensetzungsbereich hin: $Cc+R3c$ für $x < 0,05$, pseudokubisch für $0,06 \leq x \leq 0,0675$ und MPG-ähnlich für $0,07 \leq x < 0,1$. Raman- und Neutronenmessungen ergaben für den Bereich $x \geq 0,06$ nur eine Symmetrie. Diese Beobachtungen ähneln denen von Jo et al. [110] mit dem Unterschied, dass eine zusätzliche monokline Phase für $x < 0,05$ gemessen wurde.

Die genaue Lage der MPG ist wegen der guten piezoelektrischen Eigenschaften besonders anwendungsrelevant und Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Da sich die MPG offenbar durch elektrisches Polen verschieben lässt [77], ist das Phasendiagramm in diesem Bereich noch nicht vollständig aufgeklärt.

Unter Einfluss von genügend hohen Feldern lässt sich in einigen BNT-100xBT Zusammensetzungen ein Phasenübergang induzieren. In BNT-7BT konnte ein feldinduzierter Übergang von einer pseudokubischen zu einer tetragonalen Struktur beobachtet werden [111]. Neben einer makroskopischen tetragonalen Verzerrung wurde auch eine Domänenstruktur induziert. Eine Errungenschaft dieser Untersuchungen war die Schlussfolgerung, dass der Mechanismus zur Erreichung von hohen Dehnungen entlang der MPG nicht vergleichbar mit dem in bleihaltigen Systemen ist. Statt der Polarisationsrotation soll die feldinduzierte Phasentransformation ausschlaggebend sein. Der feldinduzierte Phasenübergang wurde auch an BNT-6BT mittels Neutronenbeugung untersucht [112]. Die Autoren haben gezeigt, dass sich das ungepolte System, bestehend aus einer pseudokubischen Phase mit leichten rhomboedrischen und tetragonalen Verzerrungen, irreversibel in einen primär rhomboedrischen Zustand überführen lässt. Hinterstein et al. unterstützen diese Ergebnisse [113]. Sie zeigen auf Basis von Neutronenbeugung und TEM Messungen, dass sich BNT-6BT und BNT-7BT im ungepolten Zustand strukturell sehr ähnlich sind und als pseudokubisch zu betrachten, bei Feldanlegen jedoch sehr unterschiedlich reagieren. Aus der anfänglichen pseudokubischen Struktur entwickelt sich eine Koexistenz von gestörten rhomboedrischen und tetragonalen Phasen. Während BNT-6BT primär rhomboedrisch mit leichten tetragonalen Verzerrungen erscheint, überwiegt in BNT-7BT die tetragonale Verzerrung mit leichten rhomboedrischen Gitterverzerrungen. Die Existenz von feldinduzierten Phasenübergängen konnte weiterhin durch die Bestimmung von Volumenänderungen mittels Dehnungsmessungen nachgewiesen werden [114].

Eine umfangreiche Studie zur Korrelation von Struktur und piezoelektrischen Eigenschaften, sowohl mit als auch ohne Feldeinfluss, wurde von Jo et al. durchgeführt [110]. Aufgrund der *in-situ* Synchrotrondaten konnten sie ein Phasendiagramm für ungepolte sowie eines für gepolte Keramikproben im Bereich von $0 \leq x \leq 0,15$ aufstellen. In dem ungepolten Diagramm finden sich drei unterschiedliche Symmetrien. Für $x \leq 0,05$ $R3c$, für $0,05 \leq x \leq 0,11$ $R3m$ und für $x > 0,11$ $P4mm$. Die $R3m$ Phase spaltet unter Polung in unterschiedliche Phasen auf. Für $x \leq 0,05$ bleibt die Struktur $R3c$, der Zwischenbereich lässt sich in zwei Mischphasen aufteilen. Um $x = 0,06$ koexistieren $R3c$ und $P4mm$ und für $\approx 0,065 \leq x \leq 0,11$ koexistieren $R3m$ und $P4mm$. Für höhere Konzentrationen bleibt BNT-100xBT tetragonal $P4mm$. Anders als in zuvor veröffentlichten Phasendiagrammen gibt es hier im ungepolten Zustand keine MPG um $x \approx 0,06$, sondern bei höheren BT-Konzentrationen $x = 0,11$. Im gepolten Zustand bilden sich zwei unterschiedliche Phasengrenzen aus. Um die MPG festzulegen, wurde das Maximum der dielektrischen Konstante ermittelt, welches bei $x = 0,07$ liegt.

Detaillierte Untersuchungen der MPG wurden von Ma et al. mittels *in-situ* TEM Messungen in Kombination mit piezoelektrischen Messungen durchgeführt [77]. BNT-5,5BT und BNT-6BT sind im ungepolten Zustand durch die Koexistenz von $R3c$ und $P4bm$ geprägt. Polen überführt BNT-5,5BT direkt in einen reinen $R3c$ Zustand, in BNT-6BT erfolgt eine mehrstufige Transformation:

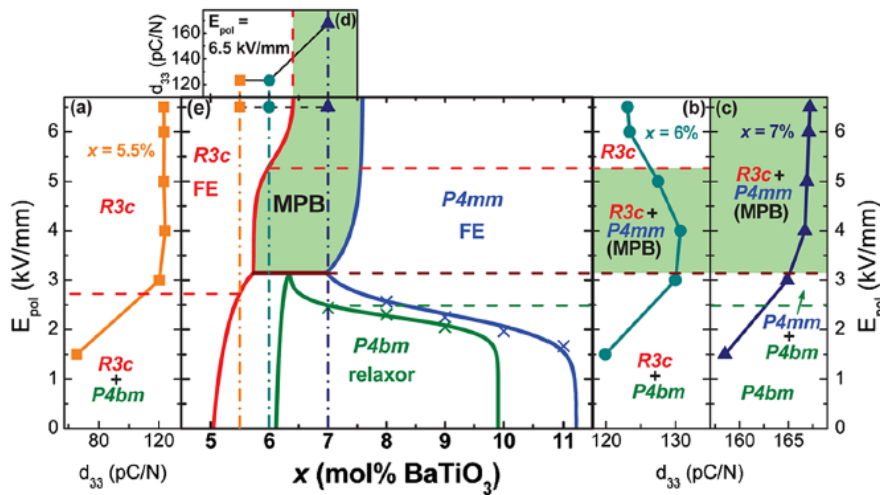


Abbildung 2.13: Entwicklung der Phasen und MPG in Abhängigkeit von Polungsfeld und BT Gehalt. Der piezoelektrische Koeffizient d_{33} als Funktion des Polungsfeldes ist für (a) $x = 0,055$ (b) $x = 0,06$ und (c) $x = 0,07$ dargestellt. (d) d_{33} in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei $E_{pol} = 6,5$ kV/mm. (e) Das entwickelte E_{pol} vs. x Phasendiagramm. FE steht für ferroelektrisch. Die grünen Flächen heben die R3c/P4mm MPG, welche erhöhte piezoelektrische Eigenschaften verursacht, hervor. *Reprinted figure with permission from [77]. Copyright 2016 by the American Physical Society.*

$R3c / P4bm \rightarrow R3c / P4mm \rightarrow R3c$. Der ungepolte Zustand von BNT-7BT besteht aus $P4bm$ Nanodomänen, welche sich unter Feld zu $P4mm$ lamellaren Domänen entwickeln. Eine weitere Erhöhung des Feldes führt nicht wie bei BNT-6BT zu einem Übergang zu $R3c$. Die Größe der piezoelektrischen Antwort kann mit verschiedenen kristallographischen Phasen korreliert werden. Das Diagramm (Abbildung 2.13) zeigt, dass durch Anlegen eines elektrischen Feldes verschiedene Symmetrien irreversibel erzeugt werden können.

Durch eine neue Methode der TEM Analyse [115] lässt sich die Sauerstoffoktaederverkippung genauer ermitteln und zwischen dem $R3c$ $a^-a^-a^-$ System und dem monoklinen Cc $a^-a^-c^-$ System unterscheiden. Die Cc Symmetrie bei Raumtemperatur für BNT wird unterstützt, weiterhin führt die Zugabe von BT zu einem Übergang in eine rhomboedrische $R3c$ Phase mit einer Phasengrenze zwischen 3 und 4 % BT. Diese Grenze bleibt auch bestehen, wenn Felder kleiner 5 kV/mm angelegt werden. Bei höheren Feldern wird Cc in $R3c$ überführt.

BNT-100xBT Mischkristalle und der Einfluss von stöchiometrischer Abweichung

In dieser Arbeit wurden Einkristalle untersucht. Anders als bei der Synthese von polykristallinen Keramiken ist es im Einkristallzuchtprozess aufgrund von unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und Ausdampfraten der einzelnen Elemente sehr schwierig, die gewünschte perfekte Zusammensetzung zu erhalten.

Eine Studie zum Einfluss von Abweichungen von der idealen Summenformel des Bi-Gehaltes wurde von Li et al. an $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ durchgeführt [116]. Abweichungen allgemein führen zu einer Verminderung von T_m der Permittivität. Ursache hierfür sind Gitterstörungen und ein Anstieg in der chemischen Unordnung in den PNR. Die Analyse der γ -Werte des modifizierten

CW-Gesetz ergab, dass Bi-Überschuss zu typischem Relaxorverhalten führt. Polykristalle mit Bi-Defizit hatten im Vergleich zu Polykristallen mit Bi-Überschuss einen geringeren dielektrischen Verlust, da die zum Ladungsausgleich benötigten Sauerstoffleerstellen die Bewegung von Domänenwänden erschweren. Gleichzeitig waren ihre piezoelektrischen Konstanten jedoch niedriger. Die besten piezoelektrischen Eigenschaften wurden für $x = 0,01$ mit einem d_{33} von 166 pC/N erreicht.

Der Einfluss von Abweichungen des Na-Gehaltes wurde von Spreitzer et al. untersucht [117]. Das durch das Defizit entstandene Ladungsungleichgewicht wird durch Sauerstoffleerstellen kompensiert. Aus struktureller Sicht führte Na-Defizit dazu, dass BNT nach dem Sinterprozess eher eine pseudokubische als eine rhomboedrische Phase ausbildete. Es wurden Unterschiede in dielektrischen, ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften mit steigendem Defizit beobachtet. In der Permittivität sank das Maximum und verschob sich zu höheren Temperaturen. Die Schulter, die in stöchiometrischem BNT bei ca. 200 °C existiert, erschien zunehmend ausgeprägter, wurde schmaler und frequenzunabhängiger. Im Verlust zeigte sich das ansteigende Na-Defizit durch ein kleiner werdendes Maximum, welches zudem zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. In der ferroelektrischen Polarisationshysterese sank die remanente Polarisation mit steigendem Na-Defizit, das Koerzitivfeld blieb unverändert, aber die Durchschlagsspannung sank. In SiO₂ wird die letztere Beobachtung der zunehmenden Konzentration an Sauerstoffleerstellen zugeschrieben [118]. Die fallende Remanenz lässt sich über die Kristallsymmetrie erklären. Mit steigendem Na-Defizit geht das System von einer rhomboedrischen in eine kubischähnliche Phase über und somit nimmt das für die Polarisation verantwortliche Dipolmoment ab. In der Studie wurde die piezoelektrische Konstante mit steigendem Na-Defizit, also wachsender Anzahl an A-Platz Leerstellen, größer. Aus substituiertem PZT ist bekannt, dass A-Platz Leerstellen Domänenwandbewegungen fördern [56] und somit führen bereits kleine Felder und Drücke zu stärkerer Wandbewegung und verbessern die piezoelektrischen Eigenschaften.

2.5.3 BNT-100xBT Einkristalle

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Ergebnisse an BNT-100xBT Einkristallen in der Literatur gegeben werden. Obwohl das System stark anisotrop ist, finden sich kaum systematische Untersuchungen zur Richtungsabhängigkeit. Zusätzlich fällt auf, dass vor allem ferro- und piezoelektrische Daten bei nominell gleichen Zusammensetzungen stark streuen. Insgesamt betrachtet liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen meist auf Kristall- oder Domänenstrukturaufklärung mittels XRD, Raman, TEM, Piezokraftmikroskopie (PFM) und Polarisationslichtmikroskopie (PLM) [119–124].

In den letzten 15 Jahren hat sich die Einkristallzüchtung von BNT-100xBT weiterentwickelt und die Anzahl an Publikationen ist gestiegen. Die erste Veröffentlichung zu BNT-100xBT Einkristallen stammt aus dem Jahr 1998 [125]. Chiang et al. züchteten Kristalle mit unterschiedlichen BT-Gehalten aus der Schmelze durch spontane Nukleation beim Abkühlen. Kristalle rhomboedrischer Symmetrie hatten gemäß ihrer Messungen eine Dehnung bis zu 0,25% und entlang der

$\langle 001 \rangle$ -Richtung einen piezoelektrischen Koeffizienten von 450 pC/N. Die tetragonalen Kristalle zeigten Dehnungen von bis 0,85% und d_{33} von 500 pC/N.

Viele weitere Züchtungsmethoden, wie die Czochralski [126, 127], Bridgman [128, 129] oder Fluss Methode [125, 129, 130] wurden angewendet. Kristalle aus der Czochralski Methode neigen aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Bismut und Natrium nahe der Schmelztemperatur zu Defektbildung und großen Abweichungen der stöchiometrischen Zusammensetzung [126]. Die Bridgman Methode bringt zwar große Kristalle hervor, allerdings enthielten diese aber auch viele Platin Einschlüsse [128]. Kristalle, die durch spontane Nukleation aus der abkühlenden Schmelze gezüchtet werden, sind für gewöhnlich nur ein paar mm groß und daher zu klein, um systematische richtungsabhängige Untersuchungen durchzuführen. Vielversprechend ist die Züchtung von BNT-100xBT Kristallen entlang der MPG mittels „Top Seed Solution Growth“ (TSSG) [131–133]. Kristalle von 25 mm x 10 mm können damit gezüchtet werden. Zur Verbesserung der Qualität der Kristalle züchteten Onozuka et al. die Kristalle in Sauerstoffumgebung und reduzierten so die Anzahl der Sauerstoffleerstellen [134]. Woll et al. kontrollierten für den Erhalt von qualitativ hochwertigen Kristallen die Verdampfung der flüchtigen Komponenten Bi_2O_3 und Na_2O [135]. Einen alternativen Ansatz, der in der Literatur kaum Beachtung findet, bietet die „solid state“-Züchtung. Bei dieser Methode wird das in polykristallinen Keramiken beobachtete abnormale Kornwachstum ausgenutzt, indem der Kristall auf einem polykristallinen Körper wächst [136, 137].

Die Entwicklung der Struktur mit zunehmendem BT-Gehalt wurde von Ge et al. an zermörserten Einkristallen ($x = 0; 0,05; 0,06; 0,07$) mittels hochauflösender Pulverdiffraktometrie gemessen [76]. Die Diffraktogramme von reinem BNT konnten mit einer Cc Struktur angepasst werden, was sich mit den Ergebnissen von [97] deckt. Für die Zusammensetzungen entlang der MPG ergab sich jeweils eine Koexistenz aus Cc und $P4bm$. Die Daten widersprechen damit vorherigen Studien, die die MPG für ungepolte Proben als Grenze zwischen $R3c$ und $R3m$ [110] oder $R3c$ und $P4bm$ [138] ansehen. Es wird darauf hingewiesen, dass diese hier entdeckte monokline Phase nicht die gleiche Rolle spielt, wie z.B. in PZT oder PMN-PT, da sie hier keine Zwischenphase ist.

Die piezoelektrischen Eigenschaften eines Materials hängen direkt von der Domänenstruktur ab. Daher gibt es einige Untersuchungen der Domänenstruktur unter verschiedenen Feldern mittels PLM [119, 120] oder TEM [124].

Für $x \leq 0,02$ wird die Hochtemperaturphase einer ferroelastisch tetragonalen und keiner kubischen Symmetrie zugeordnet [119]. Während in reinem BNT bei Raumtemperatur nur zufällig orientierte polare Nanodomänen gefunden wurden, waren es in BNT-5,5BT $\langle 001 \rangle$ -orientierte Domänen. Die Domänen in BNT-5,5BT verschwinden nahe der Depolarisationstemperatur. Die Entwicklung der Domänenstruktur mit Temperatur ist stark unterschiedlich für BNT und BNT-5,5BT. Während die tetragonale Struktur von BNT bis 550 °C besteht, zerfällt die rhomboedrische Struktur von BNT-5,5BT schon 200 °C unterhalb von T_m . Der Stabilitätsbereich der ferroelastischen tetragonalen Phase wird durch Zugabe von BT stark verkleinert und verschwindet ganz für $x > 0,04$.

Weitere PLM, PFM und TEM Messungen haben ergeben, dass mit steigendem BT-Gehalt die Größe der polaren Nanoregionen verfeinert wird und die Regionen stärker selbstorganisiert sind, was

sich in der Ausbildung einer streifenähnlichen Morphologie manifestiert [120]. In Abbildung 2.14 ist die Entwicklung der Domänenstruktur mit steigendem BT-Gehalt dargestellt. Während in BNT keine Ordnung zu erkennen ist, sieht man BNT-5,5BT die streifenähnlichen Domänen, welche entlang der $[110]$ -Richtung größer werden. Die in BNT beobachtete ferroelastische tetragonale Phase bei hohen Temperaturen wird unterdrückt und der tetragonale Volumenanteil, welcher durch phasengleiche Sauerstoffoktaederverkippungen charakterisiert ist, steigt an [124]. Der Anstieg der tetragonalen Verzerrung innerhalb der R Phase bei Annäherung an die MPG unterstützt die Möglichkeit, dass Polarisationsextension einen signifikanten Beitrag zur piezoelektrischen Antwort liefert.

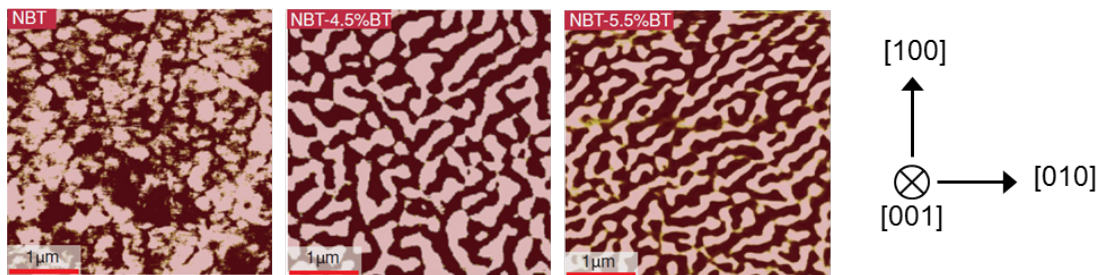


Abbildung 2.14: Mit PFM beobachtete ferroelektrische Domänen von $\langle 001 \rangle$ -orientiertem BNT, BNT-4,5BT und BNT-5,5BT. *Reprinted figure with permission from [120]. Copyright 2016 by the American Physical Society.*

Die Gruppen um Luo und Viehland haben die richtungsabhängigen piezoelektrischen Eigenschaften von BNT-5,6BT als Funktion von Temperatur und Feld untersucht [75, 139]. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung fanden sie nahe T_d für d_{33} einen Wert von 2500 pm/V. Mittels *in-situ* Messungen schlussfolgerten sie, dass die erhöhten piezoelektrischen Eigenschaften aus einer Polarisationsextension zwischen einer polaren pseudokubischen Phase mit kleiner $P4bm$ Verzerrung und einer polaren tetragonalen Phase resultieren. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung wird unter Feld und Temperatur eine Koexistenz von tetragonaler und rhomboedrischer Phase erzeugt, der resultierende piezoelektrische Koeffizient beträgt nur 420 pm/V. Feldanlegen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung überführt das System in einen rhomboedrischen Zustand. Entlang der MPG lassen sich offenbar rhomboedrische wie tetragonale Phasen induzieren, was mit der Existenz von polaren Nanoregionen unterschiedlicher Symmetrie erklärt werden kann.

Die in der Literatur vorhandenen ferroelektrischen und piezoelektrischen Daten streuen stark. Für $\langle 001 \rangle$ -orientiertes BNT-6BT finden sich d_{33} -Werte bei Raumtemperatur von 160 pm/V bis 400 pm/V [128, 133, 140, 141]. T_{F-R} variiert zwischen 120 °C und 198 °C. Für Zusammensetzungen mit $x \approx 0,05$ werden für $\langle 001 \rangle$ -orientierte Proben d_{33} -Werte zwischen 160 pm/V und 400 pm/V angegeben und T_{F-R} in einem Bereich von 100 °C bis 198 °C [128, 133, 136, 141, 142]. Es finden sich nur wenige Veröffentlichungen, die alle drei pseudokubischen Orientierungen untersuchen. Meist stehen nur $\langle 001 \rangle$ -orientierte Proben im Fokus. Ein Grund ist unter anderem, dass es schwierig ist, qualitativ hochwertige Kristalle in entsprechender Größe zu züchten, sodass aus einem Kristall drei unterschiedlich orientierte Proben präpariert werden können. Für BNT-

4BT [143], BNT-5BT [144] und BNT-6BT [145] existieren jedoch richtungsabhängige Studien. In Tabelle (2.2) sind Werte für die Permittivität an ungepolten und gepolten Proben sowie die zugehörige Übergangstemperatur T_{F-R} , soweit aus den Veröffentlichungen entnehmbar, zusammengefasst. Diese Daten kann man auf Anwendbarkeit des Konzeptes des Domain Engineering auf

Tabelle 2.2: Literaturdaten für BNT-100xBT mit $x = 0,04; 0,05; 0,06$.

	ϵ_{max}	$T_{max} (^{\circ}C)$	ϵ_{up}	ϵ_p	$T_{F-R} (^{\circ}C)$	Referenz
$x = 0,04$						[143]
<001>	3718	306	–	650	–	
<110>	3613	305	–	740	–	
<111>	3600	307	–	400	138	
$x = 0,05$						[144]
<001>	5505	288	1450	1100	≈ 130	
<110>	5656	291	1650	866	≈ 130	
<111>	5147	286	1750	480	≈ 130	
$x = 0,06$						[145]
<001>	≈ 5700	290	2210	1710	≈ 130	
<110>	≈ 7000	≈ 300	1780	1250	≈ 110	
<111>	≈ 7000	≈ 290	1650	1060	≈ 120	

die Permittivität überprüfen. In BNT-5BT und BNT-6BT steigt die Permittivität von der <111>- über die <110>- zur <001>-Richtung an. Gemäß dem Konzept entspricht dies dem Verhalten eines rhomboedrischen Systems, allerdings würde man für Zusammensetzungen nahe der MPG eher ein gemischtes Verhalten von tetragonal und rhomboedrisch erwarten. In dem als rhomboedrisch angenommenen BNT-4BT ist die Permittivität in <111>-Richtung am kleinsten, was mit dem Konzept übereinstimmt. Die größten Werte finden sich jedoch nicht in <001>- sondern in <110>-Richtung, was dem Konzept widerspricht. Es bleibt allgemein die Frage offen, wie gut das Konzept auf BNT-100xBT Einkristalle anwendbar ist.

Zhang et al. haben das modifizierte CW-Gesetz (Gleichung 2.6) zur Unterscheidung zwischen Relaxoren und Ferroelektrika auf BNT-100xBT Einkristalle mit $x = 0,04; 0,05; 0,06$ und $0,07$ angewendet [133]. BNT-4BT hat einen Koeffizienten nahe 2, was einem echten Relaxor entspricht. Die Werte der anderen drei Zusammensetzungen liegen zwischen 1,7 und 1,8. Somit schließen die Autoren, dass innerhalb dieser vier Zusammensetzungen BNT-4BT einem Relaxor entspricht, während bei den anderen Zusammensetzungen auch ferroelektrische Anteile Einfluss haben. Dieses Ergebnis deckt sich jedoch nicht mit anderen Literaturdaten, die den Relaxorcharakter bei BNT-6BT am stärksten ausgeprägt sehen [77, 107]. Ein eindeutiger Trend, z.B. sinkender Koeffizient mit steigendem BT-Gehalt, ist nicht zu finden. Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen ist die Konzentration der Sauerstoffleerstellen, welche einen großen Einfluss auf das Relaxorverhalten hat [146].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Einkristallzucht - TSSG

Die in der Arbeit verwendeten Einkristalle wurden von Dr. Daniel Rytz (FEE, Idar-Oberstein, Deutschland) mittels „Top Seed Solution Growth“ (TSSG) Verfahren hergestellt. Bei der TSSG Methode werden Kristalle aus der Schmelze gezüchtet. Ein Impfkristall taucht vertikal in die Oberfläche der Schmelze ein und rotiert zusätzlich um seine eigene Achse. Die Ziehgeschwindigkeit darf letztendlich nicht größer als die Wachsgeschwindigkeit des Kristalls sein. Um ein homogenes Wachstum zu fördern, sollte der Temperaturgradient zwischen Schmelze und Kristall möglichst konstant gehalten werden.

Die Startmaterialien hatten eine Reinheit von mindestens 99,99% und wurden stöchiometrisch abgewogen und gemischt und zusätzlich mit Bi_2O_3 und Na_2CO_3 als Flussmittel¹ versetzt, um den Verlust von Na und Bi aufgrund von Volatilität bei hohen Temperaturen auszugleichen. Um eine gewisse Homogenität zu sichern, wurde das Pulver auf 20 °C über die jeweilige Schmelztemperatur erhitzt und 2 bis 3 Tage bei dieser gehalten. 180 g Pulver wurden in einem Platintiegel von 90 ml aufgeschmolzen und ein $\langle 110 \rangle$ -orientierter Zuchtkristall knapp unterhalb der Oberfläche eingetaucht. Die genaue Schmelztemperatur wurde nicht durch eine Temperaturmessung ermittelt, sondern durch Wägung des (Keim-)Kristalls. Zu Beginn wurde der Zuchtkristall immer wieder in die Schmelze getaucht. Nahm der Kristall an Masse ab, war die Temperatur zu heiß, nahm er zu, war die richtige Temperatur erreicht.

Tiegel und Kristall rotierten beide um ihre eigene Achse mit einer Geschwindigkeit von 15 rpm. Nachdem ein Gewicht von 2,5 g erreicht war, wurde der Kristall durch eine zusätzliche transversale Bewegung mit 0,08 mm/h aus der Schmelze gezogen. Schmelztemperaturen liegen typischerweise bei 1300 °C. In den ersten sechs Tagen erfolgte eine Abkühlung um etwa 15 °C, um interne Spannungen, welche zu Rissbildung führen, zu vermeiden. Am Ende des Prozesses betrug die Kühlrate 15 °C/h. Ein typischer Kristall hatte einen Durchmesser von ca. 15 mm und eine Höhe von ca. 10 mm. Das Gewicht betrug 20 bis 25 g.

3.2 ICP-AES

Die Kristalle wurden von der Firma Synlab mittels „inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“ (ICP-AES) auf ihren Bi-, Na-, Ba- und Ti-Gehalt hin untersucht. Die Mindestmenge liegt bei 0,2 g pro Untersuchung, das Gewicht einer einzelnen Probe entspricht aber etwa nur 1/10 der erforderlichen Menge. Im Vergleich zu dem Kristallgewicht von ca. 20 g erscheint das

¹ Flussmittel werden zusätzlich versetzt, um die gewünschte Phase als erstes Abscheiden zu lassen

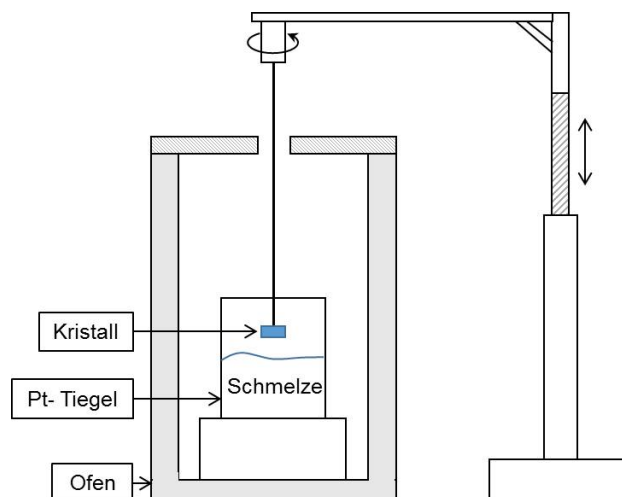


Abbildung 3.1: Skizze eines TSSG Aufbaus.

Probengewicht sehr klein. Da pro Kristall Proben mit drei verschiedenen Orientierungen präpariert wurden, gab es entsprechend viel Ausschussmaterial. Zusätzlich führte das Vermeiden von offensichtlichen Verunreinigungen innerhalb einer Probe zu weiterer Reduktion des verwendbaren Kristalls. Die so durch die Probenpräparation anfallenden Reststücke wurden für die Untersuchung verwendet. Hierfür wurden sie per Hand zermörsert. Detaillierte Informationen, ob die Stücke vom Rand oder aus der Mitte des Kristalls stammen, sind daher nicht vorhanden.

Der Kristall mit BNT-13BT als Startzusammensetzung wurde nicht von der Firma Synlab, sondern von Prof. Xiaoli Tan mittels ICP untersucht.

3.3 XRD

Die Röntgendiffraktometrienmessungen (XRD) dienen zum Nachweis der Phasenreinheit der Kristalle. Hierfür wurden sie per Hand zermörsert und die Messungen an Pulver durchgeführt. Bei dem Diffraktometer handelte es sich um ein STADI P Diffraktometer der Firma STOE LLC (Darmstadt, Deutschland). Gemessen wurde mit der K_{α} -Linie von Molybdän ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) und in Transmission. Die Winkelauflösung betrug $0,01^{\circ}$. Die Messungen wurden an der TU Darmstadt von Jean-Christophe Jaude durchgeführt.

3.4 Probenpräparation

Die Kristalle wurden in mehreren Schritten zu kleinen Probenplättchen von ca. 2 bis 10 mm^2 Oberfläche verarbeitet. Um das anisotrope Verhalten der Kristalle zu untersuchen, mussten die Proben möglichst genau orientiert werden. Eine adäquate Methode ist, wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, die Laue Methode.

Laue Messung

In Abbildung 3.2 ist ein Foto des Aufbaus zu sehen. Abbildung 3.2 (1) kennzeichnet den Goniometerkopf (Typ 1001 der Firma Huber, Rimsting, Deutschland), auf welchem der Kristall 3.2 (2) für die Orientierung fixiert ist. Der verwendete Goniometerkopf lässt Drehwinkel in x- sowie in y-Richtung zu. Der Kollimator, zur Bündelung und Erzeugung eines parallelen Strahles, ist in Abbildung 3.2 (3) gezeigt. Er hat einen Durchmesser von 500 μm . Als Detektorplatte wurde ein Fotoschirm (4) verwendet, welcher elektronisch ausgelesen werden kann. Nicht zu sehen auf Abbildung 3.2 ist die Ag-Röntgenquelle. Da sich der Fotoschirm zwischen Röntgenquelle und Kristall befand, wurde in Rückstreuung gemessen.

Der Vorteil der elektronisch auslesbaren Platte ist, dass die Diffraktogramme direkt mit einer Software ausgewertet werden können. Hier wurde die frei verfügbare Software „Cologne Laue Indexation Programm“ (Version 4.0 beta2, © O. J. Schumann) verwendet. Neben der aktuellen Orientierung ließ sich auch direkt ablesen, um wie viel Grad und um welche Achse der Kristall gedreht werden musste, um die Zielorientierung zu erhalten.

Um einen genügend hohen Kontrast zu erzeugen, wurden pro Messung etwa 15 Minuten veranschlagt. Ein Strom von 20 mA und eine Spannung von 30 V erwiesen sich als gute Messparameter.

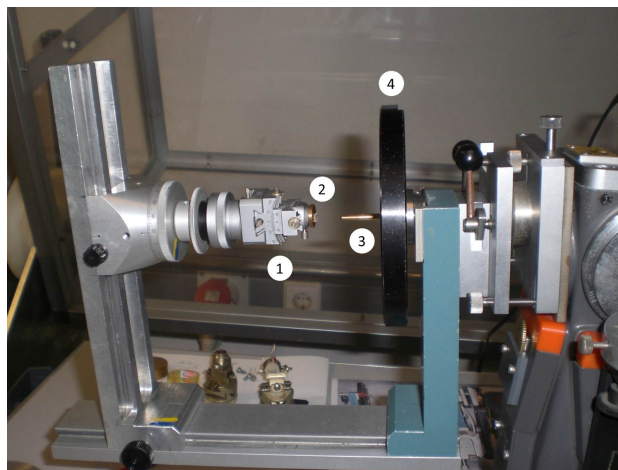


Abbildung 3.2: Aufbau für die Orientierung von Einkristallen mittels Lauemessung.

Die Kristalle wurden mittels der Software auf 2-3° genau justiert. Da in dieser Arbeit vorrangig elektrische Messungen durchgeführt wurden, wurde diese Genauigkeit als ausreichend erachtet.

Probenzuschnitt

Um die Orientierung des Kristalls zu gewährleisten, blieb er auf dem Goniometerkopf fixiert und wurde direkt an der Präzisions-Diamantdrahtsäge (Typ 4240) der Firma Well (Mannheim, Deutschland) mit eigens angefertigtem Goniometerkopfaufnehmer zu dünnen Plättchen (500 μm bis 1mm) gesägt. Da der Draht nicht senkrecht durch das Material ging, sondern sehr stark abdriftete, wurden zusätzlich kleine Quader aus Aluminiumoxid auf den Probenhalter geklebt, in welche der Draht zur Stabilisierung zuerst sägte. Des weiteren wurde der Kristall an den vorgesehenen Schnittstellen mit einer Schicht Kleber versehen, um eventuelles Ausplatzen des Kristalls zu verringern.

Die so gesägten Plättchen wurden erneut orientiert und dann an der Schleifmaschine endgül-

tig planparallel geschliffen. Die Endoberflächenrauigkeit betrug $1\text{ }\mu\text{m}$. Von einer Politur für die piezo- und ferroelektrischen Messungen wurde abgesehen, um die Kristalle nicht weiteren Spannungen auszusetzen und so Ausplatzungen am Rand oder Risse zu erzeugen. Zudem gab es in Voruntersuchungen an polierten Proben Probleme mit der Haftung der Elektroden. Im letzten Schritt der Präparation wurden aus den Plättchen, unter den gleichen Vorkehrungen wie zuvor, kleine quadratische Proben gesägt. Dabei wurde darauf geachtet, dass keine Einschlüsse in den Proben selbst vorhanden sind.

Für die elektrischen Messungen wurden auf die Proben Elektroden aus Silberpaste bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 h eingebrannt. Durch diesen Schritt wurden zudem induzierte Spannungen reduziert.

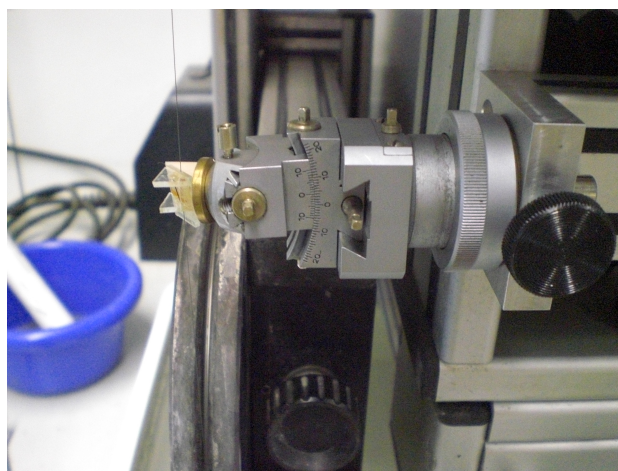


Abbildung 3.3: Goniometer mit Probe an Diamantdrahtsäge.

3.5 Temperaturabhängige Permittivität

Beim Messen der temperaturabhängigen Permittivität kamen zwei verschiedene Aufbauten zum Einsatz. Für die tetragonale BNT-8,8BT Zusammensetzung wurde ein System der Firma Novocontrol (Montabaur, Deutschland) verwendet. Dieses bot den Vorteil, dass es aufgrund von Stickstoffkühlung neben konstanten Heizraten auch konstante Kühlraten lieferte. Da sich im Lauf der Arbeit aber Probleme mit der Temperaturregelung bei diesem System einstellten, wurde auf ein anderes Messsystem umgestiegen. Hier wurden die Permittivität sowie der Verlust mittels eines Impedanzanalysators des Typs HP 4192A in Kombination mit einem Ofen der Firma Nabertherm (Lilienthal, Deutschland) gemessen. Das Anregungsmesssignal hatte eine Spannung von 1 V. Als Temperatursensor wurde ein gewöhnliches K-Element verwendet. Die Heizrate betrug bei allen Messungen, unabhängig vom Aufbau, $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Um sicher zu stellen, dass die Maximaltemperaturen erreicht werden, wurde zusätzlich eine Haltezeit von 30 Min veranschlagt. Gemessen wurden jeweils 5 verschiedene Frequenzen: 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz. Die Datenerfassung im Novocontrol Aufbau geschieht über mitgelieferte Software „Windeta“ und im zweiten Aufbau mit einem Labview-Programm und wurde auf einen Datenpunkt pro Sekunde und Frequenz festgelegt.

Während Windeta basierend auf den eingegebenen Probengeometrien den Realteil der Permittivität ϵ' direkt ausgibt, liefert die Messung mit dem Impedanzanalysator die gemessene Kapazität C der Probe sowie deren Verlust $\tan(\delta)$. Die Permittivität lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$\epsilon' = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} \quad (3.1)$$

d und A sind Probenhöhe sowie -fläche. ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums.

Jede Probe wurde ungepolt und gepolt gemessen. Die weit verbreitete Methode des Heißpolens, dem Polen unter höherer Temperatur und dafür kleineren Feldstärken, führte bei den meisten Proben zu keinem messbaren d_{33} und wurde daher durch eine alternative Polungsprozedur ersetzt. Die Proben wurden durch einen bipolaren Zyklus mit einer maximalen Spannung, die ausreicht, um die Polarisationshysteresen zu sättigen, und einer Frequenz von 100 mHz gepolt. Die Permittivität der gepolten Probe wurde im ersten Zyklus gemessen und im direkten Anschluss folgte ein zweiter Zyklus für die nun ungepolten Proben. So lassen sich etwaige Unterschiede in den Messkurven durch unterschiedliche Probenpositionen im Aufbau ausschließen.

Zusätzlich zu den Werten von Permittivität und Verlust, lässt sich die Übergangstemperatur T_{F-R} aus diesen Daten bestimmen. Hierfür wurde das lokale Maximum im Verlust bei 1 kHz abgelesen [6]. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug 1 °C. Die Genauigkeit in der berechneten Permittivität wurde vor allem durch die Probengeometrie bestimmt. Die Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Oberfläche $A = a \cdot b$ und der Probenhöhe d waren aufgrund der verwendeten Messgeräte der Firma Mitutoyo $\Delta a = \Delta b = 0,03$ mm sowie $\Delta d = 3\mu\text{m}$. Als Maximalfehler wurden 3 % für Probenoberfläche und 1 % für die Probenhöhe angenommen.

Der Einfluss dieser Fehlerquellen wurde für diese Arbeit jedoch als klein eingestuft. Die Verwendung von zwei unterschiedlichen Proben mit gleicher Zusammensetzung und Richtung führte schon zu größeren Abweichungen. Die geringe Menge an Probenmaterial ließ eine statistische Auswertung der Daten jedoch nur in sehr eingeschränktem Maße zu.

3.6 TSDC

Der Aufbau zur Messung des thermisch stimulierten Depolarisationsstroms (TSDC) kam ein eigen in der Gruppe entwickelter Aufbau zum Einsatz. In Abbildung 3.4 ist das Ofengehäuse (1) zu sehen. In der Mitte wurde die Probe auf dem unteren Silberkontakt (2) platziert und von oben mit der Blattfeder (3) wurde ein Stempelkontakt (4) auf die Probe gelegt. Die Temperaturregelung (5) wurde von einem UTRECS K43 (NASU Institute of Physics) übernommen und die Messung der Temperatur in Probennähe von einem Thermoelement (6). Um die Probe vor äußeren Einflüssen abzuschirmen und eine gleichmäßigere Temperatur zu gewährleisten, wurde der gesamte Aufbau mit einem Metallgehäuse abgeschlossen. Vor jeder Messung wurde darauf geachtet, dass die Elektroden sauber waren und sich keine Oxidschicht von vorangegangenen Messungen darauf befanden. Diese führen aufgrund von schlechterer Leitfähigkeit zu verfälschten Messergebnissen. Der thermische stimulierte Depolarisationsstrom wurde mit einem Elektrometer Typ 6517B (Keithley Instruments, Germering, Deutschland) aufgenommen und mittels eines Labview Pro-

gramms aufgezeichnet.

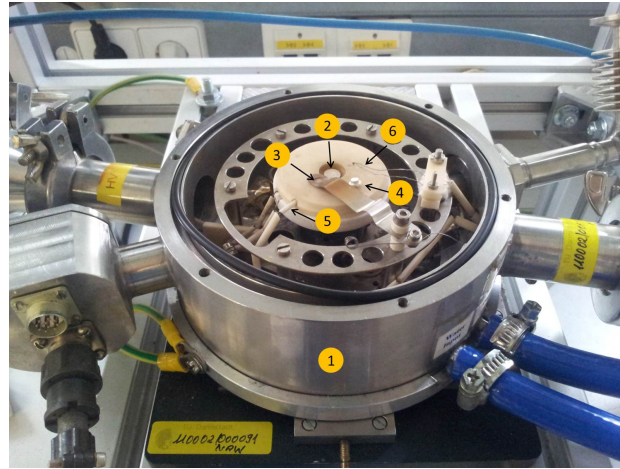


Abbildung 3.4: TSDC Aufbau: 1) Ofen, 2) unterer Silberkontakt, 3) Blattfeder, 4) oberer Kontakt, 5) Temperaturregelung, 6) Thermoelement.

Um eine Vergleichbarkeit des Probenzustandes zu gewährleisten, ist die Polungsprozedur die gleiche wie zuvor bei der Permittivitätsmessung. Ebenfalls unverändert bleibt die Heizrate von 2 K/min. Aus der von der Probe abgeflossenen Ladung lässt sich die Polarisation berechnen:

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{1}{A} \cdot \int I dt \quad (3.2)$$

mit

$$j = \frac{I}{A} \quad (3.3)$$

folgt für die Polarisation

$$P = \int j dt. \quad (3.4)$$

Das Maximum der Depolarisationskurve markiert die Depolarisationstemperatur T_d [6]. Da die in der Messung erhaltenen Depolarisationskurven recht breite Maxima haben, wurde folgende Vorgehensweise für die Ermittlung von T_d gewählt: Zuerst wurde das absolute Maximum der Kurve ermittelt. T_d liegt dann in der Mitte der Region, die 75% des Maximalwertes erreicht. Rein systematisch betrachtet liegt der Fehler bei der Messung von T_d bei 2 °C. Hier gilt genauso wie unter Abschnitt 3.5, dass der Einfluss der Probe größer sein kann, als der durch Ablese- und Messungenauigkeiten gemachte Fehler.

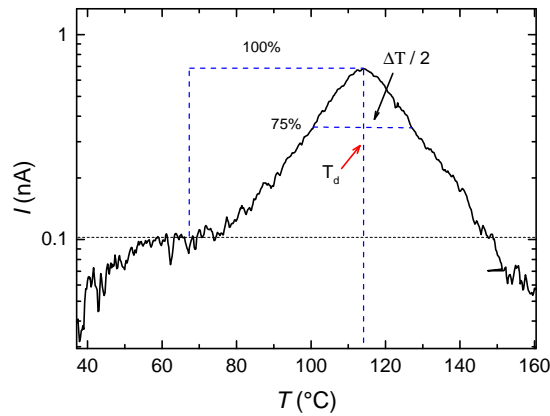


Abbildung 3.5: Bestimmung von T_d aus den TSCD Kurven.

3.7 Großsignal bei Raumtemperatur

Der erste Teil der Großsignalcharakterisierung wurde mit einem Sawyer-Tower Aufbau durchgeführt. Messungen bei erhöhter Temperatur wurden in einem aixPES Aufbau der Firma aixACCT Systems (Aachen, Deutschland), der Polarisationsmessungen bis 200 °C erlaubt, durchgeführt. Vor jeder Messung wurden die Proben im Ofen bei 400 °C für eine halbe Stunde ausgelagert, um Alterungseffekte auszuschließen und gleiche Anfangsbedingungen zu realisieren.

Messprinzip Sawyer-Tower

Die Polarisation der Probe lässt sich nicht direkt messen. Sie wird unter Zuhilfenahme eines

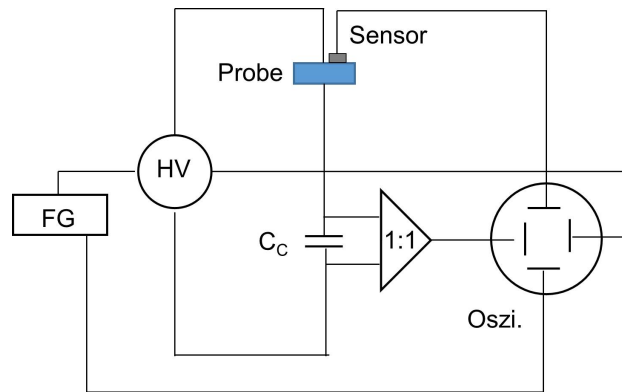


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau einer Sawyer Tower Schaltung.

in Reihe geschalteten Referenzkondensators berechnet. Kennt man die Kapazität des Kondensators und misst die dort abfallende Spannung, lässt sich die geflossene Ladung ermitteln. Um die Polarisation P der Probe mit Kapazität C_P zu berechnen, muss für die Kapazität des Referenzkondensators $C_C \gg C_P$ gelten, sodass in erster Näherung fast die ganze angelegte Spannung U an der Probe abfällt. Es folgt dann für die Polarisation

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{C \cdot U}{A} = \frac{C_P \cdot U_P}{A} = \frac{C_C \cdot U_C}{A}. \quad (3.5)$$

U_P und U_C sind die Spannungen, die an der Probe und dem Referenzkondensator abfallen. Die Polungsfelder werden im ersten Wendepunkt der Polarisationskurve abgelesen.

Die Dehnung S in diesem Aufbau wird optisch mit einem Sensor der Marke PhilTec (Annapolis, Maryland, USA) gemessen. Die auszuwertenden Daten sind Spannungen, die mittels eines Kalibrierfaktors $conv$ in Dehnungen umgerechnet werden:

$$S(\%) = \frac{\Delta S}{S_0} \cdot 100 = \frac{conv \cdot U_C}{S_0} \cdot 100. \quad (3.6)$$

ΔS ist die absolute Dehnung und S_0 die Ausgangshöhe der Probe. Um das Rauschen in den Messsignalen zu minimieren, wurde zusätzlich ein 100 Hz-Tiefpassfilter verwendet.

Messsignal

Gemessen wird mit einem bipolaren Dreieckssignal, das eine Frequenz von 100 mHz hat (Abbildung 3.7).

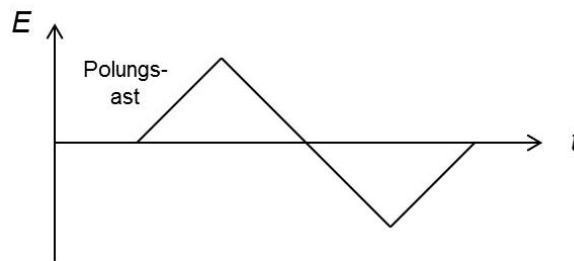


Abbildung 3.7: Anregungssignal für die Großsignalmessungen.

Wird eine ungepolte Probe gemessen, so ist das erste Viertel des Zyklus der Polungsvorgang und die entsprechende Kurve die Polungskurve.

3.8 Temperaturabhängige Groß- und Kleinsignalmessungen

Die temperaturabhängigen Messungen wurden in einem AixPES Aufbau durchgeführt. Die Polarisationsmessung erfolgt hier nach der „virtual ground method“. Es wird kein Referenzkondensator vermessen, sondern der Stromfluss über die Probe, aus welchem sich durch Integration über $dP/dt = j$ die Polarisation berechnen lässt.

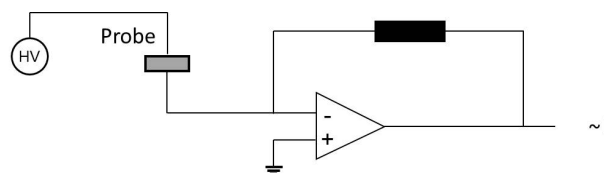


Abbildung 3.8: 'virtual ground' Methode gemäß [9].

Das Zustandekommen des Stromflusses lässt sich wie folgt erklären: Bei Bildung von Domänen bauen sich, wie in Kapitel 2.1.4 erläutert, depolarisierende Felder auf. Um diese Felder zu kompensieren und das System zurück in einen Gleichgewichtszustand zu bringen, müssen Ladungen fließen. Aus dem ersten Maximum der Strom-Feld Kurve lassen sich dann die Polungsfelder ablesen: Das Anregungssignal für die Großsignalmessungen ist das gleiche wie bei den Messungen unter Raumtemperatur mit dem optischen Aufbau. Für die Kleinsignalmessungen wird auf das Dreieckssignal zusätzlich ein Sinus modelliert, der eine Frequenz von 1 kHz und eine Feldamplitude von 20 V/mm hat.

Vor jeder neuen Messung wurden die Proben für 20 Minuten zum Depolarisieren auf eine Heizplatte gelegt. Um die Probe kurzzuschließen, wurde sie in Alufolie eingewickelt. Die Temperatur wurde so gewählt, dass sie oberhalb T_d liegt und zusätzlich wurde mit einem Berlincourt-Meter (YE2730, Sinocera, China) getestet, ob d_{33} bei Null liegt.

Messungenauigkeit

Für die Kleinsignalmessung wurden 200 Messpunkte pro Zyklus verwendet. Mehr Messpunkte führten zu sehr verrauschten Kurven, weniger Messpunkte lieferten zu wenige Informationen.

Für den Fehler des elektrischen Feldes wird dessen Schrittweite angenommen. Diese beträgt maximal 50 V/mm und wird unabhängig von der Probenhöhe als Fehler angenommen. Der Fehler der Polarisation entsteht durch Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Oberfläche A und beträgt maximal 3%. Fehler in der Dehnung resultieren aus Ungenauigkeiten in der Probenhöhe und betragen maximal 1%. Die meisten Proben wiesen schon nach dem Polungsvorgang Risse auf, so dass eine Verifizierung der absoluten Werte nur bedingt möglich war. Der qualitative Verlauf der gemessenen Kurven konnte jedoch jeweils reproduziert werden.

Da die systematischen Fehler im niedrigen Prozentbereich liegen, fallen sie weniger ins Gewicht als die Unterschiede, die durch die Nutzung unterschiedlicher Proben zustande kommen. Eine weitere Fehlerquelle kann die Abweichung der Orientierung darstellen. Nach Wissen des Autors existieren keine systematischen Untersuchungen darüber, wie groß der Einfluss in ferro- und piezoelektrischen Messungen bei Abweichungen kleiner 5° ist.

3.9 Probenübersicht

Insgesamt wurden an allen Zusammensetzungen XRD, ICP und temperaturabhängige Permittivitätsmessungen durchgeführt.

Im ersten Teil der Arbeit lag der Fokus auf Messungen des Polungszykluses bei Raumtemperatur zur Untersuchung von möglicher Polarisationsrotation. Hierfür wurden folgende Proben verwendet:

- BNT-3,6BT: $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$
- BNT-5,8BT: $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$
- BNT-8,8BT: $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$

Im zweiten Teil wurde das richtungsabhängige pyroelektrische Verhalten untersucht. Aufgrund von mechanischer Instabilität mussten für die meisten Messungen neue Proben verwendet werden. Da es nicht möglich war, einen neuen Kristall ähnlich dem BNT-8,8BT auf der tetragonalen Seite des Phasendiagramms zu bekommen, wurde als Ersatz ein BNT-6,3BT Kristall genommen, um den wachsenden Einfluss der tetragonalen Phase untersuchen zu können.

- BNT-3,6BT: $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$
- BNT-5,8BT: $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$
- BNT-6,3BT: $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$

Bei der Richtungsangabe ist zu beachten, dass es sich hier um eine pseudokubische Indizierung unabhängig der Zusammensetzung handelt. Für gewöhnlich zeigten die Proben, vor allem diejenigen nahe der MPG, bereits nach erster Belastung Risse. Da jedoch durch Auslagern der Proben bei 400 °C erneut die gleichen Daten erhalten wurden, wurden diese Proben weiter verwendet, um Effekte unterschiedlicher Proben während einzelner Messreihen auszuschließen.

Die Permittivitäts-, die TSCD und die Raumtemperaturmessungen wurden an mehreren Proben, soweit vorhanden, durchgeführt. Die temperaturabhängigen ferroelektrischen Kurven wurden jeweils an zwei Proben durchgeführt, allerdings rissen einige nach ein paar Zyklen. Zeigte eine Probe auffälliges oder ungewöhnliches Verhalten, wurde in allen Fällen eine Vergleichsprobe gemessen, um qualitativ das Verhalten zu bestätigen oder zu widerlegen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Struktur und chemische Zusammensetzung

4.1.1 Kristallzucht

Mit der Züchtung nach der TSSG Methode entstehen Kristalle mit typischen Dimensionen von bis zu 15 mm Durchmesser und 10 mm Länge. Exemplarisch sind zwei unbearbeitete Kristalle, wie sie nach Züchtung mittels „Top Seeded Solution Growth“ (TSSG) erhalten werden, in Abbildung 4.1 gezeigt. Das Teilbild (a) zeigt BNT-3,6BT und Teilbild (b) BNT-5,8BT. Die Kristalle sind leicht gelblich und an den Seiten lassen sich gräuliche Verfärbungen erkennen. Diese entstehen durch Platin, da die Schmelze bei hohen Temperaturen mit dem Platintiegel zu reagieren beginnt [147]. Mit ansteigendem BT-Gehalt wird die Zerstörung des Tiegels größer und es entstehen Löcher. An der Oberseite der Kristalle sind die Schnittstellen mit dem Zuchtkristall zu erkennen. An den Seiten sind Facetten angedeutet, bei denen es sich um die $\langle 001 \rangle$ -Flächen handelt. Insgesamt ist der Kristallhabitus nur ansatzweise ausgebildet und anstatt der für Perowskit typischen Würfelform [148] sind die Kristalle eher rund. Diese Beobachtung findet sich auch in der Literatur wieder [131].

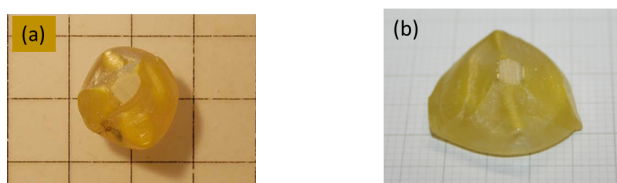


Abbildung 4.1: (a): BNT-3,6BT Kristall, (b): BNT-5,8BT.

4.1.2 ICP-OES Analyse

Der Züchtungsprozess von BNT-100xBT Einkristallen ist sehr komplex und es gibt große Variationen von Eingangs- und Endzusammensetzung (z.B. [131]). Dies liegt zum einen an den hohen Temperaturen, die benötigt werden, um die Materialien zu schmelzen und der damit einhergehenden Verdampfung von flüchtigen Elementen. In BNT-100xBT betrifft dies vor allem Bismuth und Natrium, weswegen zur Kompensation oft zusätzliches Bi und Na in der Schmelze verwendet wird. Elemente wie z.B. Ba verbleiben zudem in der Schmelze und werden nicht in den Kristall eingebaut. Weiterhin gibt es Studien zur Züchtung in Sauerstoffatmosphäre, um die Anzahl von Sauerstoffleerstellen und somit die Leitfähigkeit zu reduzieren [149].

Die Unterschiede der Zusammensetzung in Schmelze und Kristall machen chemische Analysen wie z.B. ICP Messungen notwendig. In Tabelle 4.1 befinden sich die berechneten Werte in Massenprozent wt% für die Ausgangszusammensetzung in der Schmelze für die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle. Um neben der reinen Zusammensetzung auch die chemische Inhomogenität

der Kristalle untersuchen zu können, wurden je Zusammensetzung zwei ICP Analysen durchgeführt. In der ersten Analyse wurden die Kristalle auf Ba, Na und Bi hin untersucht. In der zweiten Analyse wurde zusätzlich Titan mit in die Analyse einbezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 und 4.3 zusammengefasst. Die Titan-Werte weichen nur wenig vom theoretischen Wert ab, wie auch Tabelle 4.3 zu entnehmen ist.

Tabelle 4.1: Theoretische Werte der einzelnen Zusammensetzungen.

	Ba (wt%)	Na (wt%)	Bi (wt%)
BNT-9BT	5,8	4,9	44,5
BNT-11.5BT	7,4	4,8	43,2
BNT-12.5BT	8	4,7	42,6

Tabelle 4.2: ICP Messung ohne Berücksichtigung von Titan.

	Ba (wt%)	Na (wt%)	Bi (wt%)	Ba (mol%)	Bi/Na (mol%)
BNT-9BT	2,3	4,9	47,7	3,656	1,071
BNT-11.5BT	3,7	4,6	48,3	5,88	1,155
BNT-12.5BT	4,0	4,8	47,0	6,29	1,1077

Tabelle 4.3: ICP Messung mit Berücksichtigung von Titan.

	Ba (wt%)	Na (wt%)	Bi (wt%)	Ti (wt%)	Ba (mol%)	Bi/Na (mol%)
BNT-9BT	2,1	4,9	40,1	20,8	3,64	0,9
BNT-11.5BT	3,9	6,0	48,3	22,1	5,75	0,785
BNT-12.5BT	3,6	4,7	40,9	21,0	6,15	0,957

Vergleicht man Ausgangszusammensetzung der Schmelze und Endzusammensetzung des Kristalls, fällt vor allem die Abweichung der Ba-Konzentration auf. Die Konzentration im Kristall ist sehr viel niedriger als in der Schmelze, was sich mit den Beobachtungen in der Literatur deckt [133]. Der Segregationskoeffizient für Ba wurde von Ge et al. auf 0,32 bestimmt [131] und Woll et al. enthielten in ihren Studien einen Koeffizienten von 0,56 [135]. Weiterhin sieht man, dass sich das Bi/Na Verhältnis in den beiden Messungen unterscheidet. Es ist offenbar sehr variabel durch den gesamten Kristall hindurch. Für das Experiment heißt das, dass man im Grunde jede einzelne Probe auf die genaue Zusammensetzung hin überprüfen müsste. Die Realisierung ist jedoch schwierig, da nicht genügend Probenmaterial vorhanden ist.

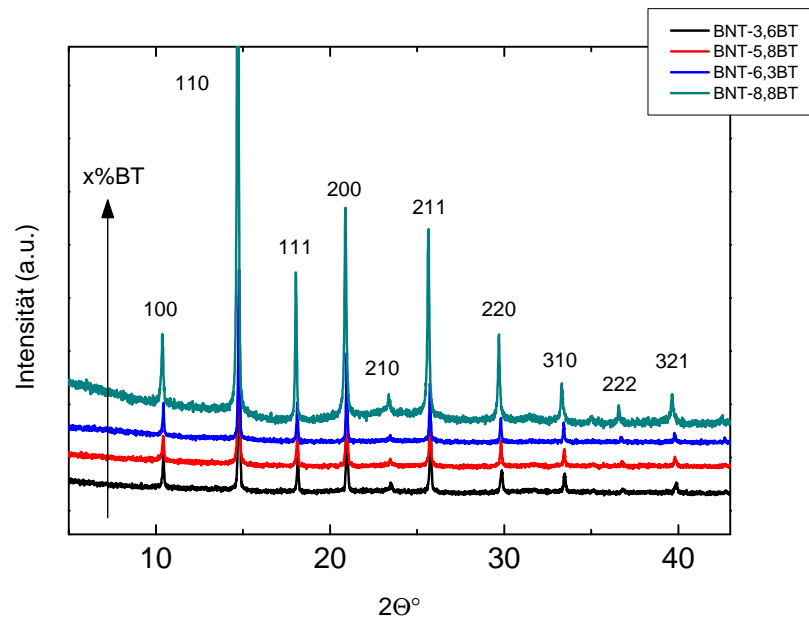
Für die in der Arbeit untersuchten Kristalle lassen sich nach ICP die in Tabelle 4.4 aufgelisteten Zusammensetzungen angeben. Zu beachten ist, dass bei der Berechnung der molaren Formel davon ausgegangen wurde, dass Na, Bi und Ti gemäß idealer Stöchiometrie eingebaut sind.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung in Schmelze und Kristall mit Fehler im Ba-Gehalt.

Schmelze	Kristall	Δ (Ba)
BNT-9BT	BNT-3,6BT	$\pm 0,1$
BNT-11,5BT	BNT-5,8BT	$\pm 0,1$
BNT-12,5BT	BNT-6,3BT	$\pm 0,1$
BNT-13BT	BNT-8,8BT	

4.1.3 Röntgenbeugung

Die Röntgenstrukturanalyse dient hier in erster Linie dazu, die Phasenreinheit der Kristalle zu überprüfen. In Abbildung 4.2 sind die Beugungsbilder der gemessenen Pulverproben dargestellt. Die Reflexe im Diagramm lassen sich in allen Zusammensetzungen kubisch, als pseudokubische Perowskit- Einheitszelle, indizieren. Es treten keine Fremdreflexe auf, welche auf weitere Phasen hindeuten würden. In dem Diffraktogramm würde sich eine rhomboedrische Verzerrung in der Aufspaltung der (111)- Reflexe und eine tetragonale Verzerrung in Aufspaltung der (002)-Reflexe bei ca. 18° und ca. 21° manifestieren. In Abbildung 4.3 ist im Rahmen der Auflösung kein Anzeichen einer Aufspaltung zu erkennen, wie es für ungepolte Proben zu erwarten ist. Erst in den gepolten Proben lassen sich diese Aufspaltungen bei ausreichend hoher Auflösung in beispielsweise TEM-, Neutronen-, und Synchrotronmessungen erfassen [77, 110, 150].

**Abbildung 4.2:** Pulverdiffraktogramm von BNT-100xBT Einkristallen mit $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$.

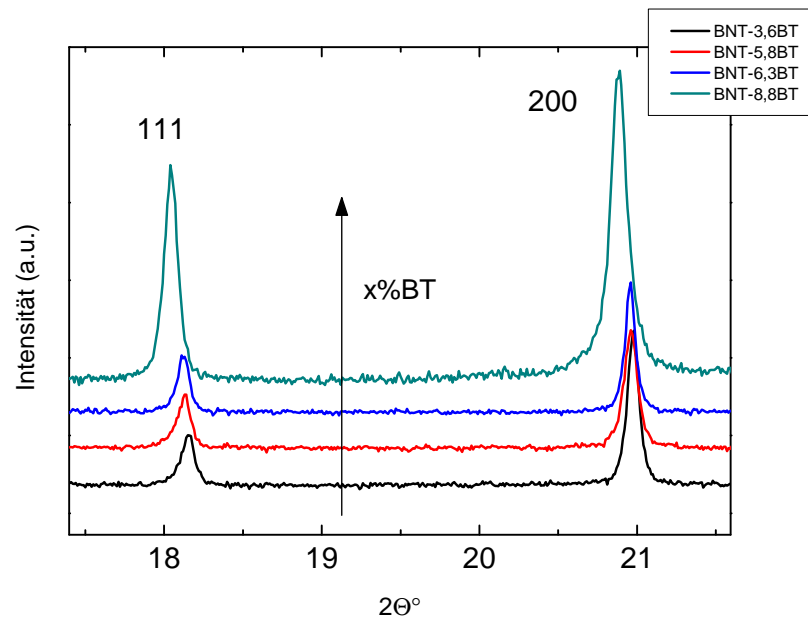


Abbildung 4.3: Vergrößerter Teilausschnitt des Diffraktogramms aus 4.2.

4.2 Elektrische Charakterisierung: Großsignal bei Raumtemperatur

Im Fokus dieser Arbeit steht die Untersuchung der Möglichkeit von Polarisationsrotation als Mechanismus für die Erhöhung von elektromechanischen Eigenschaften in bleifreien BNT-100xBT Einkristallen. Erste Hinweise hierfür sollten sich in den Großsignalkurven $P(E)$ und $S(E)$ in Form von Sprüngen finden lassen. In Abbildung 4.4 und 4.5 sind die ersten Polarisations- und Dehnungshysteresen an ungepolten Proben von Zusammensetzungen unterschiedlicher Symmetrie dargestellt. Pro Zusammensetzung wurden drei unterschiedliche Richtungen untersucht, welche zur Ausarbeitung der Anisotropie in eine Graphik gezeichnet sind. Von (a) nach (c) nimmt der BT-Gehalt zu. Gemessen wurde mit einer Frequenz von 100 mHz und einer Feldamplitude von 5 kV/mm. Aus der $P(E)$ Kurve lässt sich das Polungsfeld E_{Pol} ablesen, welches am Wendepunkt bei erster Belastung mit Feld liegt. Die remanente Polarisation wurde immer direkt nach der ersten maximalen Belastung abgelesen, da der remanente Wert nach Durchlaufen des vollen Zyklus durch Ermüdung beeinflusst ist. Aus gleichen Gründen konnte auch kein verlässliches Koerzitivfeld abgelesen werden. In Tabelle 4.5 sind alle charakteristischen Werte, die abgelesen werden, zusammengetragen.

4.2.1 Ergebnis: Polarisation

Alle Polarisationskurven zeigen ferroelektrisches Verhalten und sind gesättigt. Die Polungsfelder werden kleiner mit steigendem BT-Gehalt. Anders verhält es sich mit der remanenten Polarisation. Diese scheint weniger von der Zusammensetzung abzuhängen, als vielmehr von der Richtung.

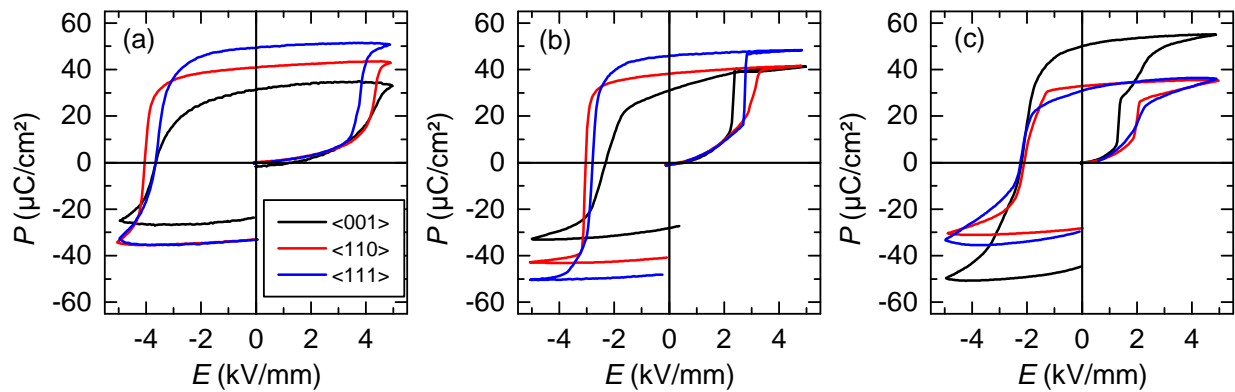


Abbildung 4.4: Polungszyklen gemessen mit 100 mHz (a) BNT-3,6BT, (b) BNT-5,8BT und (c) BNT-8,8BT.

Es ist also insgesamt eine deutliche Richtungsabhängigkeit in der Polarisation zu erkennen.

In BNT-3,6BT steigt E_{Pol} von der $\langle 111 \rangle$ - über die $\langle 001 \rangle$ - zur $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe an (Tabelle 4.5). Die remanenten Werte der Polarisation steigen von $\langle 001 \rangle$ -Richtung mit $31,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ über die $\langle 110 \rangle$ -Richtung mit $41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zur $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit $49,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ an. In BNT-5,8BT ist E_{Pol} am größten in $\langle 110 \rangle$ - und am kleinsten in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Die remanente Polarisation ist in $\langle 111 \rangle$ -Richtung am größten und in $\langle 001 \rangle$ -Richtung am kleinsten. In BNT-8,8BT nimmt E_{Pol} in der Reihenfolge $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung zu. In gleicher Reihenfolge nimmt P_{rem} ab.

Während die Form der Polarisationskurven in BNT-3,6BT für alle Proben qualitativ gleich ist und sich nur in den Absolutwerten der charakteristischen Größen unterscheidet (Abbildung 4.4 (a)), zeigen die Hysteresen der anderen beiden Zusammensetzungen auch richtungsabhängige Unterschiede in der Form (Abbildung 4.4 (b) und (c)). In BNT-5,8BT gibt es in $\langle 001 \rangle$ -Richtung einen scharfen Anstieg der Polarisation bei $2,4 \text{ kV}/\text{mm}$, der in einem kleinen Überschwinger mit direkt anschließender Sättigung resultiert. Bei Rücknahme des Feldes nimmt die Polarisation rapide ab, während in die anderen beiden Richtungen maximale und remanente Polarisation fast gleich groß sind. In der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe nimmt die Polarisation also schon vor Erreichen des negativen Koerzitivfeldes merklich ab. In allen drei Richtungen lässt sich eine Diskontinuität, welche in $\langle 111 \rangle$ -Richtung am ausgeprägtesten ist, in der $P(E)$ -Kurve im Polungszyklus erkennen. In BNT-8,8BT (Abbildung 4.4 (c)) erkennt man bei näherer Betrachtung in der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe zusätzliche Wendepunkte, die in dieser Form in den anderen Proben nicht auftreten. Bei kleinen Feldern gibt es einen scharfen Anstieg bei $1,4 \text{ kV}/\text{mm}$, gefolgt von einer Schulter mit geringem Polarisationsanstieg bis $2 \text{ kV}/\text{mm}$. Bei $2 \text{ kV}/\text{mm}$ und $2,3 \text{ kV}/\text{mm}$ existieren weitere Wendepunkte. Ab einer Feldstärke von $2,3 \text{ kV}/\text{mm}$ steigt die Polarisation nur noch leicht an. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung existiert ein steiler Anstieg bei $2 \text{ kV}/\text{mm}$, in $\langle 111 \rangle$ -Richtung hingegen erfolgt der Anstieg der Polarisation bei erster Belastung sehr langsam und es gibt einen nur schwach ausgeprägten Wendepunkt bei $2,1 \text{ kV}/\text{mm}$.

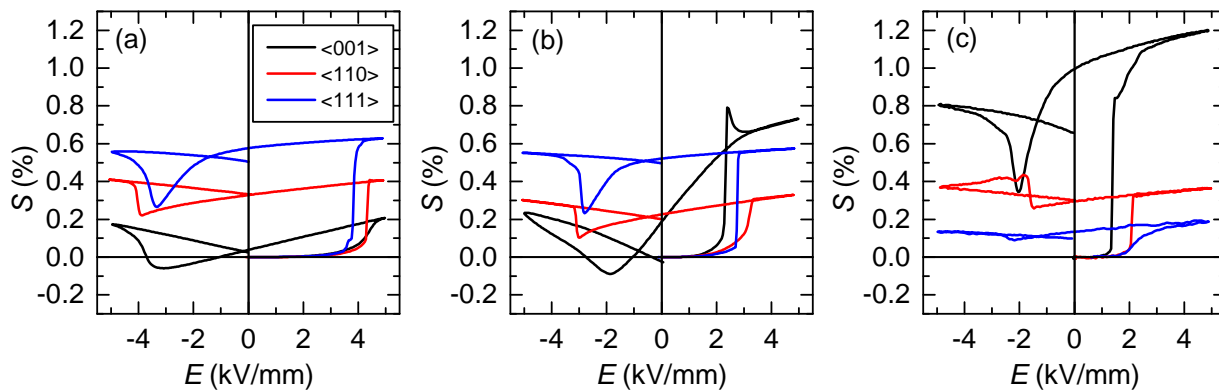


Abbildung 4.5: Dehnung im Polungszyklus gemessen mit 100 mHz (a) BNT-3,6BT, (b) BNT-5,8BT und (c) BNT-8,8BT.

4.2.2 Ergebnis: Dehnung

In allen Proben haben die Dehnungskurven die für Ferroelektrika typische Form von Schmetterlingshysteresen. Einige von ihnen weisen eine hohe Asymmetrie auf, welche nicht durch die vorhandene Asymmetrie des Polungszyklus erklärt werden kann. Die charakteristischen Werte, die zur Auswertung herangezogen werden, sind die Dehnung bei maximaler Feldbelastung S_{max} auf positiver Seite und die remanente Dehnung S_{rem} beim ersten Nulldurchgang des Feldes.

In BNT-3,6BT hat die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe die kleinste Dehnung mit 0,21% und eine Remanenz, die mit 0,02% praktisch Null ist. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung sind beide Werte größer als in $\langle 001 \rangle$ -, aber kleiner als in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Hier finden sich für die maximale Dehnung sowie die Remanenz die größten Werte, wobei letztere den Anteil der nutzbaren Dehnung ($S_{max} - S_{rem}$) drastisch reduziert. Zugleich ist diese Kurve asymmetrisch.

In BNT-5,8BT zeigt die $\langle 001 \rangle$ -Probe eine deutliche Asymmetrie sowie ein qualitativ anderes Verhalten als die restlichen Proben. Bei Erreichen des Polungsfeldes macht die Dehnung einen Sprung und es gibt einen Überschwinger gefolgt von einem lokalen Minimum und anschließendem leichten Anstieg der Dehnung bei weiterem Feldanlegen. Das Maximum beträgt 0,73%. Bei Rücknahme des Feldes sinkt die Dehnung direkt, was dazu führt, dass bei Nullfeld nur noch eine Remanenz von 0,2% zu beobachten ist. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung wird eine maximale Dehnung von 0,33% erreicht und eine Remanenz von 0,23%. Die $\langle 111 \rangle$ -orientierte Probe zeigt wie in BNT-3,6BT hohe Dehnung von 0,57% bei Maximalfeld aber zugleich auch hohe Remanenz mit 0,52%. S_{rem} ist wie P_{rem} in $\langle 111 \rangle$ -Richtung am größten und in $\langle 001 \rangle$ -Richtung am kleinsten. Gleichzeitig ist die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe aber diejenige mit der größten Dehnung innerhalb dieser Zusammensetzung.

In BNT-8,8BT zeigt die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe die höchsten Dehnungswerte, sowohl bei Maximal- als auch bei Nullfeld. Wie in der Polarisationskurve ist der Polungszyklus der Dehnungskurve durch weitere Wendepunkte gekennzeichnet, die in dieser Form in den anderen Proben nicht zu

beobachten sind. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung zeigen Maximaldehnung und Remanenz die zweitgrößten Werte. Die remanenten Dehnungen nach Durchlaufen der positiven und negativen Felder sind identisch. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind die Dehnungswerte für diese Zusammensetzung am kleinsten. Die Maximaldehnung beträgt 0,19% und die Remanenz 0,13%. Diese Kurve ist wie die der $\langle 001 \rangle$ -Probe durch eine hohe Asymmetrie geprägt.

Tabelle 4.5: Übersicht der charakteristischen Daten aus dem Polungszyklus bei Raumtemperatur und 100 mHz.

	BNT-3,6BT			BNT-5,8BT			BNT-8,8BT		
	$\langle 001 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
E_{Pol} (kV/mm)	4,3	4,4	3,8	2,3	3	2,7	1,4	2,0	2,1
P_{rem} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	31,4	41,0	49,3	31	38,2	46	49,7	32,9	30,6
S_{rem} (%)	0,02	0,33	0,57	0,2	0,23	0,52	0,99	0,29	0,13
S_{max} (%)	0,21	0,41	0,63	0,73	0,33	0,57	1,2	0,36	0,19

4.2.3 Diskussion: Geometrische Betrachtung

In ungepoltem Zustand ist polykristallines BNT-3,6BT gemäß der Literatur rhomboedrisch ($R3c$) [110]. Während der ungepolte Zustand durch die Existenz von PNR geprägt ist [120], überführt Polen BNT-3,6BT in einen ferroelektrischen Zustand mit makroskopischen Domänen. Die Struktur bleibt jedoch unverändert rhomboedrisch. BNT-5,8BT und BNT-8,8BT sind in ungepoltem Zustand ebenfalls rhomboedrisch ($R3m$) mit einer PNR-Struktur. Im gepolten Zustand ändert sich die Struktur der polykristallinen Keramiken und es entsteht eine Überlagerung aus mehreren Strukturen bestehend aus rhomboedrisch $R3m$ und $R3c$ sowie tetragonal $P4mm$ [110]. BNT-8,8BT besteht gepolt aus $R3m$ und $P4mm$ Phasenanteilen. Gemäß Jo et al. beträgt der Anteil an rhomboedrischer Phase jedoch nur noch 20% [110]. Durch die Polarisationsrotation lassen sich rhomboedrische Systeme, die in $\langle 001 \rangle$ -Richtung gepolt werden, in eine tetragonale Phase überführen. Ob die tetragonale Phase auch noch dominant bleibt bei Anlegen des Feldes in $\langle 111 \rangle$ -Richtung oder ob der Volumenanteil der rhomboedrischen Phase wächst, bleibt zunächst offen.

Polarisation

Um die Ergebnisse der Hysteresen einzuordnen, kann man sie mit den Ergebnissen der polykristallinen Keramiken vergleichen. Die Richtungsabhängigkeit der Polungsfelder innerhalb einer Zusammensetzung ist wie erwartet vorhanden [144, 151]. In einem rhomboedrischen System zeigt die spontane Polarisation in $\langle 111 \rangle$ -Richtung und um die Dipole entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achse auszurichten, werden die kleinsten Felder benötigt. Am größten ist die benötigte Feldstärke bei Anlegen des Feldes in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Die Polungsfeldstärke in $\langle 110 \rangle$ -Richtung sollte dazwischen liegen. Die Ursache hierfür findet sich in der Projektion der einzelnen Richtungen aufeinander. Je größer der Winkel zwischen Feldvektor und bevorzugter Dipolmomentrichtung ist, desto kleiner ist die Komponente des Feldes, die zur Ausrichtung des Momentes beiträgt und entsprechend

größer werden die zur Ausrichtung der Dipolmomente benötigten Felder. In einem kubischen System betragen die Winkel zwischen (111) und (100) beziehungsweise (110) $54,74^\circ$ und $35,26^\circ$. Im Experiment erwies sich das Polen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung erwartungsgemäß am einfachsten, die Polungsfelder in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung unterscheiden sich aber kaum, wenn auch das Feld in $\langle 110 \rangle$ -Richtung größer ist und die Erwartungen nicht ganz erfüllt werden. Zur weiteren Betrachtung werden die Werte der remanenten Polarisation herangezogen. In einem rhomboedrischen System ist die maximale Polarisation entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achse zu erwarten. Feld anlegen in eine andere Richtung als [111] kann nur zu kleineren Werten führen, da jeweils nur die Projektion auf die [111]-Achse zur Polarisation beiträgt. Demnach ist für die $\langle 001 \rangle$ -Richtung zu erwarten, dass $P_{rem,[001]} / P_{rem,[111]} = 58\%$ und für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung $P_{rem}^{[110]} / P_{rem}^{[111]} = 82\%$ gilt. Im Experiment ermittelt wurden 63,7% und 83,2%. Die gemessenen Werte sind ein wenig größer als die theoretisch berechneten, aber im Rahmen der Messgenauigkeit als übereinstimmend zu betrachten. Mögliche Ursachen für Abweichungen könnte beispielsweise sein, dass die gemessene Polarisation der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe zu klein ist. Eventuell sind nicht alle Dipole ausgerichtet und tragen nicht vollständig zur Polarisation bei. Des Weiteren gab es in allen Messungen Schwierigkeiten aufgrund von Rissbildung in den Proben während der elektrischen Belastung. Diese können allgemein dazu führen, dass die Polarisation sinkt. Ein weiteres Kriterium ist die Genauigkeit der Probenorientierung entlang der entsprechenden kristallographischen Achsen. Die gemessenen Werte lassen sich insgesamt betrachtet unter Annahme einer rhomboedrischen Struktur erklären. Auf Polarisationsrotation, wie sie zum Beispiel in rhomboedrischem PMN-PT gefunden wurde, kann alleine aus diesen Ergebnissen nicht geschlossen werden.

In BNT-5,8BT ist die Situation komplexer. Da durch Polen eine Kombination aus rhomboedrischer und tetragonaler Struktur induziert wird, ist zu erwarten, dass die Materialantwort eine Überlagerung aus rhomboedrischem und tetragonalem Verhalten darstellt. Es kann erwartet werden, dass sich in $\langle 001 \rangle$ -Richtung eine vorzugsweise tetragonale Struktur erzeugen lässt und in $\langle 111 \rangle$ -Richtung entsprechend eine rhomboedrische. In BNT-5,8BT wird für Polung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung das kleinste Feld benötigt, gefolgt von der $\langle 111 \rangle$ - und der $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Insofern lässt sich aus den Polungsfeldern allein folgern, dass es sich um eine tetragonale Struktur handelt oder sich die tetragonale Phase einfacher induzieren lässt als die rhomboedrische. Die remanente Polarisation ist in $\langle 001 \rangle$ -Richtung am kleinsten und am größten in die rhomboedrische $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Dies spricht dafür, dass es sich bei BNT-5,8BT um ein rhomboedrisches System handelt. Die Auswertung der Polarisationskurven zeigt somit deutlich, dass BNT-5,8BT nicht nur aus einer einzelnen Phase bestehen kann.

Für BNT-8,8BT kann man als Ansatz vollständige Tetragonalität annehmen und auswerten, wie gut diese These zutrifft. Die Polungsfelder nehmen von der $\langle 001 \rangle$ - über die $\langle 110 \rangle$ - zur $\langle 111 \rangle$ -Richtung zu. Diese Reihenfolge deckt sich mit den Erwartungen für ein tetragonales System. Für die Bewertung der Werte der remanenten Polarisation gilt hier die analoge Überlegung wie schon im rhomboedrischen System. Da die Vorzugsrichtung der Dipolmomente entlang der $\langle 001 \rangle$ -Achse liegt, trägt ein Feld in $\langle 001 \rangle$ -Richtung maximal zur Ausrichtung bei und eines entlang der

$\langle 111 \rangle$ -Richtung aufgrund der kleineren Projektion auf die $\langle 001 \rangle$ -Richtung nur mit einem kleineren Anteil. P_{rem} ist einem tetragonalen System entsprechend maximal in $\langle 001 \rangle$ -Richtung und für die Verhältnisse $P_{rem}^{[110]} / P_{rem}^{[001]}$ und $P_{rem}^{[111]} / P_{rem}^{[001]}$ finden sich im Experiment 66,2% und 61,6%. Basierend auf den kleinstmöglichen Winkeln, die zwischen der bevorzugten $\langle 001 \rangle$ -Richtung und dem elektrischen Feld in $\langle 110 \rangle$ - beziehungsweise $\langle 111 \rangle$ -Richtung angenommen werden können, 45° beziehungsweise $54,7^\circ$, ergeben sich für die zu erwartenden Verhältnisse in $\langle 110 \rangle$ -Richtung 71% beziehungsweise 58% entsprechend für die $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Es handelt sich also nur um Abweichungen von 4% bis 5%. Die Abweichungen lassen sich wieder mit Ungenauigkeiten in Probengröße oder Orientierung erklären ohne von dem Modell der tetragonalen Struktur abzuweichen.

Ein alternatives Bild beschreibt die Struktur des Grundzustandes bestehend aus einer kubischen Matrix mit eingebetteten PNR aus rhomboedrischer oder tetragonaler Symmetrie [38]. Für die hier durchgeführte Rechnung würde das bedeuten, dass anstelle einer Einzelphase nur Anteile berücksichtigt werden müssten. Der durch Polen erreichte Zustand wäre jedoch identisch. Für die $\langle 111 \rangle$ -orientierte Probe in dem rhomboedrischen System würde die Existenz einer kubischen Matrix aber bedeuten, dass makroskopisch eine remanente Dehnung messbar sein müsste. Da dies jedoch nicht der Fall ist, wird in der Rechnung weiterhin in dem vereinfachten Bild eines rhomboedrischen Grundzustandes gearbeitet.

Dehnung

Die oben beschriebenen Ergebnisse der Dehnungsmessungen lassen sich ähnlich wie die Kenngrößen der Polarisationskurven basierend auf geometrischen Betrachtungen erklären und mit einfachen Rechnungen überprüfen. In erster Näherung kann man davon ausgehen, dass jede Einheitszelle eine spontane Dehnung s_c trägt, welche an die Orientierung der lokalen elektrischen Dipole gekoppelt ist. In einer ungepolten rhomboedrischen Probe wird erwartet, dass die Dipolmomente mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die acht äquivalenten $\langle 111 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet sind. Betrachtet werden soll jetzt die theoretisch mögliche Dehnung bei Anlegen eines Feldes in $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Betrachtung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist am einfachsten. Vor Polung tragen nur Einheitszellen, deren Polarisation in $[111]$ - oder $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung zeigt, 100% ihrer spontanen Dehnung zur Gesamtdehnung bei. Einheitszellen, deren Polarisation in eine der sechs anderen Richtungen zeigt, tragen wieder mit dem auf $[111]$ projizierten Beitrag zur Dehnung bei, also mit $1/3 s_c$. Damit ergibt sich für die Anfangsdehnung im ungepolten Zustand:

$$S_i = \frac{1}{8} \cdot \left(2 \cdot s_c + 6 \cdot \frac{1}{3} s_c \right) = \frac{1}{2} s_c. \quad (4.1)$$

Ausgehend von der Annahme, dass die Probe vollständig gepolt wird, also alle Polarisationsvektoren in Feldrichtung zeigen, beträgt die Dehnung der Probe nach Polung

$$S_f = \frac{1}{8} \cdot (8 \cdot s_c) = s_c \quad (4.2)$$

Die irreversibel durch Feld induzierte berechnete Dehnung S_{rem}^{theo} beträgt dann $S_{rem}^{theo} = S_f - S_i = 1/2s_c$.

Eine [110]-orientierte Probe enthält anteilig andere Dehnungsbeiträge. Relevant ist hier wieder die Projektion der verschiedenen $\langle 111 \rangle$ -Vektoren auf [110]. Es liefern vier der acht möglichen $\langle 111 \rangle$ -Vektoren keinen Beitrag, da sie senkrecht auf [110] stehen: $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ und $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Die Projektion der verbliebenen vier ist $2/\sqrt{6}s_c$ und für die Anfangsdehnung ergibt sich

$$S_i = \frac{1}{8} \cdot \left(4 \cdot 0 \cdot s_c + 4 \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot s_c \right) = \frac{1}{\sqrt{6}} s_c. \quad (4.3)$$

Bei vollständiger Polung sollten alle Vektoren in die zwei $\langle 111 \rangle$ -Richtungen mit dem kleinsten Winkel zu [110] zeigen. Der Dehnungsbeitrag wird dann zu

$$S_f = \frac{1}{8} \left(8 \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot s_c \right) = \frac{2}{\sqrt{6}} s_c. \quad (4.4)$$

Die zu erwartende Dehnung S_{rem}^{theo} ist dann $\frac{1}{\sqrt{6}} s_c$. Das entspricht $(\frac{1}{\sqrt{6}}) / \frac{1}{2} = 0,82$ der Dehnung in [111]-Richtung. Aus den gemessenen Werten (siehe Tabelle 4.5) ergibt sich nur ein Verhältnis von 0,58. Hier sind mehrere mögliche Fehlerquellen zu berücksichtigen. Die tatsächliche Kristallstruktur könnte von der idealen rhomboedrischen Struktur abweichen. Allerdings spricht die eben gezeigte gute Übereinstimmung der Polarisationswerte resultierend aus den gleichen Überlegungen dagegen. Ebenfalls denkbar ist, dass die Proben nicht vollständig gepolt sind. Allerdings gilt für diesen Fall das gleiche wie für das Strukturargument. Eine andere Möglichkeit wäre, dass in $\langle 110 \rangle$ -Richtung bevorzugt 180° Domänenschalten stattfindet. Dieses führt im Gegensatz zu nicht- 180° Schalten zu keiner Dehnungsänderung.

In der [001]-orientierten Probe ist die Projektion der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen auf die [001]-Richtung betragsmäßig mit $\frac{1}{\sqrt{3}}$ gleich groß. Die Gesamtdehnung vor Polung beträgt demnach $\frac{1}{\sqrt{3}} s_c$. Durch Polung ändert sich an dieser Situation nichts, wenn das System rhomboedrisch bleibt, da jede $\langle 111 \rangle$ -Richtung einen gleich großen Beitrag liefert und nur die Besetzungsdichte der Richtungen sich verändert, nicht aber der Beitrag zu Dehnung. Die Dehnung vor und nach Polung sollte sich folglich auch nicht ändern, was mit den experimentellen Werten sehr gut übereinstimmt.

Es ist also keine Annahme von Polarisationsrotation oder induziertem strukturellen Übergang nötig, um die Daten zu erklären. Des Weiteren sind auch keine typischen Anzeichen der Polarisationsrotation, wie Unstetigkeiten oder stufenförmige Anstiege unter Feldbelastung zu sehen.

In BNT-5,8BT ist es, wie schon bei der Betrachtung der Polarisation, nicht möglich, analoge Rechnungen zu BNT-3,6BT aufzustellen. Insgesamt zeigt diese Zusammensetzung ein gemischtes Verhalten von rhomboedrischer und tetragonaler Struktur. Die größte remanente Dehnung findet sich in $\langle 111 \rangle$ -Richtung, was auf eine rhomboedrische Struktur hindeutet, aber die hohe Remanenz von 0,2% in $\langle 001 \rangle$ -Richtung spricht, wie oben ausgerechnet, dagegen. Gleichermäßen deutet das kleine Polungsfeld in $\langle 001 \rangle$ -Richtung eher auf einen tetragonalen Charakter der Zusammensetzung hin.

BNT-8,8BT sollte nach Polung fast vollständig tetragonal sein [77]. Es lässt sich demnach wieder eine analoge Rechnung zu BNT-3,6BT aufstellen, nur auf Basis einer tetragonalen Symmetrie

anstelle rhomboedrischer. Die polaren Achsen sind die $\langle 001 \rangle$ -Achsen. Für die Dehnung in $[001]$ -Richtung ergibt sich ungepolt (S_i) und gepolt (S_f):

$$S_i = \frac{1}{6} (2 \cdot s_c + 4 \cdot 0s_c) = \frac{1}{3} s_c \quad (4.5)$$

$$S_f = \frac{1}{6} (6 \cdot s_c) = s_c \quad (4.6)$$

Als Remanenz ergibt sich somit $S_{rem}^{theo} = \frac{2}{3} \cdot s_c$. Für die $[110]$ -orientierte Probe entsprechend:

$$S_i = \frac{1}{6} (4 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} s_c + 2 \cdot 0s_c) = \frac{\sqrt{2}}{3} s_c \quad (4.7)$$

$$S_f = \frac{1}{6} (6 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} s_c) = \frac{\sqrt{2}}{2} s_c \quad (4.8)$$

und $S_{rem}^{theo} = \frac{\sqrt{2}}{6} s_c$. Die remanente Dehnung in $[110]$ -Richtung sollte also 35% der remanenten Dehnung der $[001]$ -Richtung betragen. Gemessen wurde für die $[110]$ -orientierte Probe eine Remanenz von 29%, was mit dem theoretischen Wert in Einklang gebracht werden kann. Die remanente Dehnung in $[111]$ -Richtung in einem rein tetragonalen System sollte mit der gleichen Argumentation wie für die $[001]$ -Richtung im rhomboedrischen System Null betragen. Gemessen wurde aber eine deutliche Remanenz, was gegen ein rein tetragonales System spricht und stattdessen auf eine gemischte Struktur hindeutet. Angenommen, die zweite Struktur sei rhomboedrischer Natur, so kann man aus der remanenten Dehnung heraus abschätzen, wie groß der Anteil der rhomboedrischen Phase sein muss, da allein dieser für die Remanenz in dem angenommenen Zwei-Phasen-Gemisch verantwortlich sein kann. Die remanente Dehnung in $[111]$ -Richtung setzt sich dann aus zwei Teilen zusammen. In Gleichung 4.9 bezeichnen S_{tet} und S_{rhomb} die Dehnung resultierend aus dem tetragonalen beziehungsweise rhomboedrischen Phasenanteil, gewichtet mit dem entsprechenden Volumenanteilen V_{tet} und V_{rhomb} der jeweiligen Phase.

$$S_{rem}^{[111]} = (S_{rem}^{tet} \cdot V_{tet} + S_{rem}^{rhomb} \cdot V_{rhomb}) \quad (4.9)$$

Im rhomboedrischen System beträgt die remanente Dehnung in $[111]$ -Richtung 0,57%, die gemessene Dehnung in BNT-8,8BT beträgt 0,13% und unter der Annahme, dass die Remanenz in $[111]$ -Richtung resultierend aus der tetragonalen Phase Null ist, ergibt sich:

$$0,13 = 0,57 \cdot V_{rhomb} \quad \Rightarrow \quad V_{rhomb} = 0,13/0,57 = 0,23.$$

Der rhomboedrische Anteil kann also auf 23% geschätzt werden, was ziemlich gut mit den von Jo et al. veröffentlichten Daten an polykristallinem BNT-100xBT übereinstimmt [110].

Die Ausgangsfrage der Untersuchungen war die Existenz von möglicher Polarisationsrotation in BNT-100xBT Einkristallen und ob diese wie in bleihaltigen Systemen als Mechanismus zur Erhöhung der Dehnung fungiert [19]. In Polarisations- und Dehnungskurve sollte diese sich in einem

diskontinuierlichen Anstieg manifestieren [79, 152]. Bei den hier angelegten Spannungen ist in den meisten Kurven kein Hinweis auf reversible Rotation zu finden - es ist jedoch denkbar, dass sie erst unter höheren Spannungen induziert wird. Untersucht werden konnte das nicht, da höhere Spannungen die Proben schon beim ersten Zyklus reißen lassen. In $\langle 001 \rangle$ -orientiertem BNT-5,8BT und BNT-8,8BT sind jedoch Diskontinuitäten zu beobachten. Die Polarisationsrotation ist zwar als Mechanismus für erhöhte Dehnung auszuschließen, jedoch zeigt die $\langle 001 \rangle$ -orientierte BNT-5,8BT Probe (Abbildung 4.5(b)) ein ungewöhnliches Dehnungsverhalten im Polungszyklus, welches sich mit irreversibler Polarisationsrotation erklären lässt. Basierend auf der Annahme, dass der Grundzustand von BNT-5,8BT rhomboedrisch ist, lässt sich der Polungsprozess im ersten Zyklus in drei unterschiedliche Schritte aufteilen. Das Feld in $[001]$ -Richtung ruft zwei verschiedene Arten von Polarisationsrotation hervor. In einem ersten Schritt rotieren diejenigen Dipolmomente, deren Vektoren einen Winkel kleiner als 90° zur Feldrichtung einschließen. Diese Rotation führt zu dem großen Anstieg in der Dehnung. In einem nächsten Schritt rotieren die Dipolmomente, die einen Winkel größer 90° mit der Feldrichtung bilden in die tetragonalen Richtungen $[100]$, $[100]$, $[010]$ und $[010]$ und verbleiben dort aufgrund eines Energieminimums ohne weiter in $[001]$ -Richtung zu rotieren. Diese Polarisationsvektoren tragen also nicht mehr zur Dehnung bei und die Dehnung wird trotz steigender Feldstärke kleiner. Rotation in eine tetragonale Phase wurde in BNT-7BT in *in-situ* Messungen bereits beobachtet [110] und stützt die hier aufgestellte Theorie weiter. Im dritten und letzten Schritt steigt die Dehnung wieder aufgrund von reversibler Ausdehnung der Einheitszellen an. In der Dehnungskurve zeigt sich dies in dem hysteresefreien Part bei hohen Feldern. Die hier auftretende Polarisationsrotation führt also nicht zu erhöhten Dehnungen. Ge et al. schlussfolgerten basierend auf den Arbeiten von Damjanovic [74], dass für den Mechanismus für große Dehnung in bleifreien Systemen eher die Polarisationsextension als die -rotation verantwortlich ist [75].

In BNT-8,8BT (Abbildung 4.5(c)) sind bei 2 kV/mm und 2,3 kV/mm zusätzliche Wendepunkte zu beobachten. Diese könnten aus irreversiblen Phasenübergängen resultieren: Von einer ungepolten rhomboedrischen Phase ausgehend in einen gemischten Zwischenzustand bei mittleren Feldstärken hin zu einer tetragonal geprägten Phase bei hohen Feldern. In BNT-100xBT ist ein ähnliches Verhalten auf der rhomboedrischen Seite des Phasendiagramms schon beobachtet worden [77]. Da die Studien jedoch auf $x < 0,07$ beschränkt waren, ist nicht auszuschließen, dass auf der tetragonalen Seite ähnliches möglich ist.

Die Asymmetrie, die viele der Dehnungskurven prägt, findet sich auch in anderen Veröffentlichungen [133]. Es wird vermutet, dass Defekte die Mobilität der Domänenwände einschränken. Bei höheren Feldern werden die Kurven symmetrisch, die Feldstärken reichen aus, um die Domänenwände von den Defekten loszulösen.

4.2.4 Ermüdung der Polarisation

BNT-8,8BT zeigte in den Großsignalmessungen ein stark ausgeprägtes Ermüdungsverhalten. In Abbildung 4.6 ist eine Beispielmessung gezeigt. Die Kurven sind nicht geschlossen, werden flacher und verschieben sich in Richtung von negativen Polarisationswerten. Diese Art von Verschiebung wird bei der Ermüdung von Ferroelektrika beobachtet, wobei die Richtung der Verschiebung

beliebig sein kann [153, 154]. Dieser Effekt ließ sich durch 30 minütiges Auslagern der Proben bei 400 °C rückgängig machen.

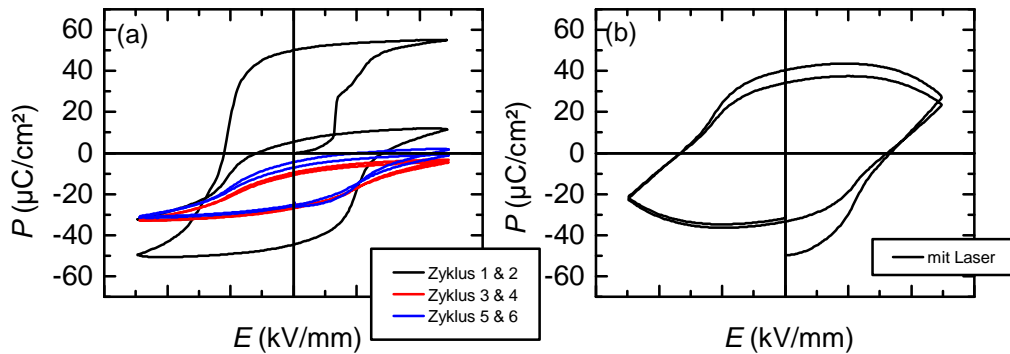


Abbildung 4.6: BNT-8,8BT, <001>-Richtung: 6 Polarisationszyklen hintereinander ausgehend von einem ungepolten Zustand (a), zwei Zyklen unter Laserbestrahlung (b).

Eine mögliche Ursache könnten festsitzende Ladungsträger sein, welche durch zusätzlichen Lichtbeschuss passender Wellenlänge, also Energieeinfall, losgelöst werden sollten. Kewitsch et al. haben gezeigt, dass durch externen Lichteinfall Photoelektronen angeregt werden, die gebundene Ladungsträger kompensieren und somit Domänenwände lösen [155]. Weiter geführt wurde das Verfahren von Granzow et al, die gezeigt haben, dass der Ermüdung von einem SBN:Ce Einkristall entgegengewirkt werden kann, wenn Photoelektronen angeregt werden [156].

Die richtige Anregungsenergie lässt sich anhand eines Absorptionsspektrums abschätzen. Zhang et al. haben für verschiedene Zusammensetzungen an BNT-100xBT Einkristallen die Transmission gemessen [157]. Die gemessenen Transmissionen liegen bei ca. 50% beziehungsweise 65% für BNT-5BT und BNT-7,5BT für Wellenlängen zwischen 400 nm und 700 nm. Bei Verwendung eines Lasers mit 532 nm Wellenlänge und 30 mW Leistung sollte demnach noch genügend Energie absorbiert werden, um die Photoelektronen in BNT-8,8BT anzuregen. Ein unerwünschter Nebeneffekt ist eine erhöhte Leitfähigkeit der Proben, welche sich in den resultierenden $P(E)$ Kurven deutlich bemerkbar macht. Die gemessene Polarisation unter Lasereinfluss ist durch den zusätzlichen Stromfluss, der durch den Laser erzeugt wird, verfälscht. Für die Stromdichte j gilt unter Annahme einer isotropen Leitfähigkeit σ und eines linearen Materials

$$j = \sigma \cdot E \quad (4.10)$$

E steigt linear in der Zeit an und lässt sich daher durch $E(t) = (E_{\max}/t_{\max}) \cdot t$ ausdrücken. Hier wurde mit einer Frequenz von 100 mHz und einem maximalen Feld von $E_{\max} = 5 \text{ kV}/\text{mm}$ gemessen. Zur Abschätzung des zusätzlichen Beitrages zur Polarisation ist es ausreichend, nur die erste Hälfte des Zyklus zu betrachten. Unter Ausnutzung der Symmetrie von $E(t)$ in der Zeit ergibt sich mit Gleichung 3.4 für die zusätzlich erzeugte remanente Polarisation:

$$P = 2 \cdot \int_0^t \sigma \cdot E(t) dt = 2 \cdot \int_0^{2,5} \sigma \frac{5 \cdot 10^6 \text{ V}}{2,5 \text{ sm}} t dt = 1,25 \cdot 10^7 \cdot \frac{V_s}{m} \cdot \sigma \quad (4.11)$$

Mit Laser werden ungefähr $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ gemessen, also sind ca. $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ durch den Laser verschuldet. Damit folgt für σ :

$$\sigma[1/(\Omega\text{m})] = 0,2 \cdot \frac{1}{2,5 \cdot 10^7} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

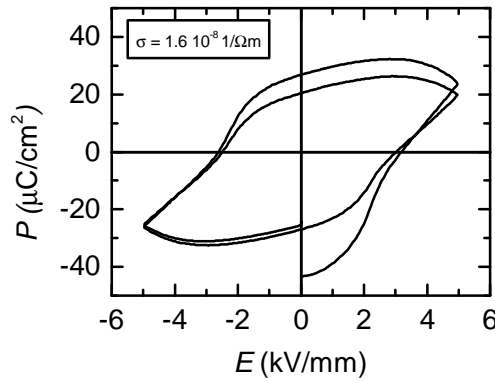


Abbildung 4.7: Korrigierte Hysteresekurve gemessen während Laserbestrahlung.

Unter Verwendung des errechneten Wertes für σ ergibt sich die in Abbildung 4.7 gezeigte Hysterese. Sie weist noch immer im Vergleich zu gewöhnlichen ferroelektrischen Hysteresen eine Deformation auf. Die zuvor getroffenen Annahmen für die Berechnung sind offenbar zu einfach gewählt. Da eine vollständige Umkehrung der beobachteten Degradation unter Laser Verwendung jedoch nicht erreichbar war, wurde auf weitere Korrekturen sowie Experimente mit dem Laser verzichtet. Als Ursache für die beobachtete Degradation wird eine Kombination aus Klemmung von Domänenwänden durch Defekte mit Ladungsagglomeration am Probenrand und feldinduzierten Phasenübergängen, wie von Luo et al. vorgeschlagen, angenommen [158].

4.3 Bestimmung von T_{F-R} und T_d

Die Bestimmung der charakteristischen Temperaturen T_{F-R} und T_d in bleifreien Relaxoren ermöglicht die Zuordnung der Kristalle in unterschiedliche ferroelektrische und relaxorartige Zustände. Außerdem ist dadurch ein Vergleich mit den polykristallinen Materialien und eine vorläufige Einordnung in ein Phasendiagramm möglich.

4.3.1 Temperaturabhängige Permittivität

Die temperaturabhängige dielektrische Permittivität wurde an ungepolten sowie gepolten Proben mit 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz ausgehend von Raumtemperatur bis 300°C gemessen.

Durch das Polen nimmt die Frequenzabhängigkeit bei Raumtemperatur ab und es wird eine Unstetigkeit in der Permittivität induziert, an welcher sich die Übergangstemperatur T_{F-R} bestimmen lässt [29, 159]. Bei hohen Temperaturen ist wieder die gleiche Frequenzabhängigkeit wie zuvor

bei der ungepolten Probe zu beobachten. Zur Verdeutlichung sind exemplarisch in Abbildung 4.8 die Permittivitätskurven der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Proben in ungepoltem und gepoltem Zustand übereinander gelegt.

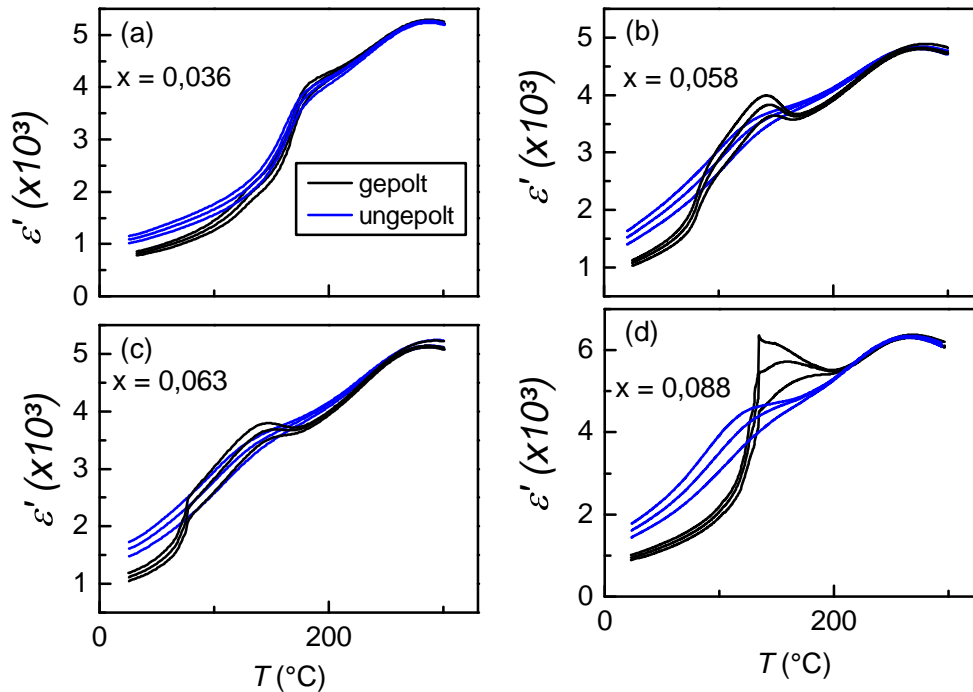


Abbildung 4.8: $\varepsilon'(T)$ in $\langle 001 \rangle$ -Richtung an gepolten sowie ungepolten Proben: (a) BNT-3,6BT, (b) BNT-5,8BT, (c) BNT-6,3BT und (d) BNT-8,8BT.

In den Abbildungen (4.9)-(4.12) ist neben der Permittivität auch der Verlustwinkel $\tan(\delta)$ für alle untersuchten Zusammensetzungen jeweils in die $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung dargestellt. Die Daten der ungepolten Proben sind jeweils in den Teilabbildungen (a)-(c) zu sehen, die der gepolten Proben entsprechend in (d)-(f). Die Spalten (a) und (d), (b) und (e) sowie (c) und (f) sind nach Orientierung geordnet: $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$.

Qualitativ zeigen alle Permittivitätskurven der ungepolten Proben unabhängig von Orientierung oder Zusammensetzung das gleiche Verhalten. Die Permittivität steigt mit steigender Temperatur, es gibt eine Schulter bei ca. 180 °C (niedrigster BT-Gehalt) beziehungsweise 130 °C (alle anderen) und ein Maximum bei ca. 280 °C - 290 °C. Zudem wird die Permittivität mit steigender Frequenz kleiner. Der dielektrische Verlust ist unterhalb von T_{F-R} in ungepolten Proben nahezu konstant und in gepolten Proben erfolgt ein Anstieg, mit einem Maximum bei T_{F-R} . Oberhalb von T_{F-R} verhält er sich vom Trend her invers zu $\varepsilon'(T)$: mit steigender Temperatur wird er kleiner und für steigende Frequenzen größer. Bei hohen Temperaturen übersteigt der Verlust der niedrigen Frequenzen den der höheren. Die beobachtete Frequenzabhängigkeit lässt sich mit dem in den Grundlagen beschriebenen Relaxorverhalten erklären.

In Tabelle 4.6 werden am Ende dieses Kapitels die abgelesenen Größen (ε'_m , T_m , ε'_{up} , ε'_p , $\tan(\delta)_{up}$, $\tan(\delta)_p$, T_{F-R}) aufgeführt. Alle Werte wurden bei einer Frequenz von 1 kHz abgelesen. Die Per-

mittivitäten der ungepolten und gepolten Proben sowie ihre Verlustwinkel wurden bei 30 °C abgelesen und das Maximum ϵ'_m bei T_m .

BNT-3,6BT

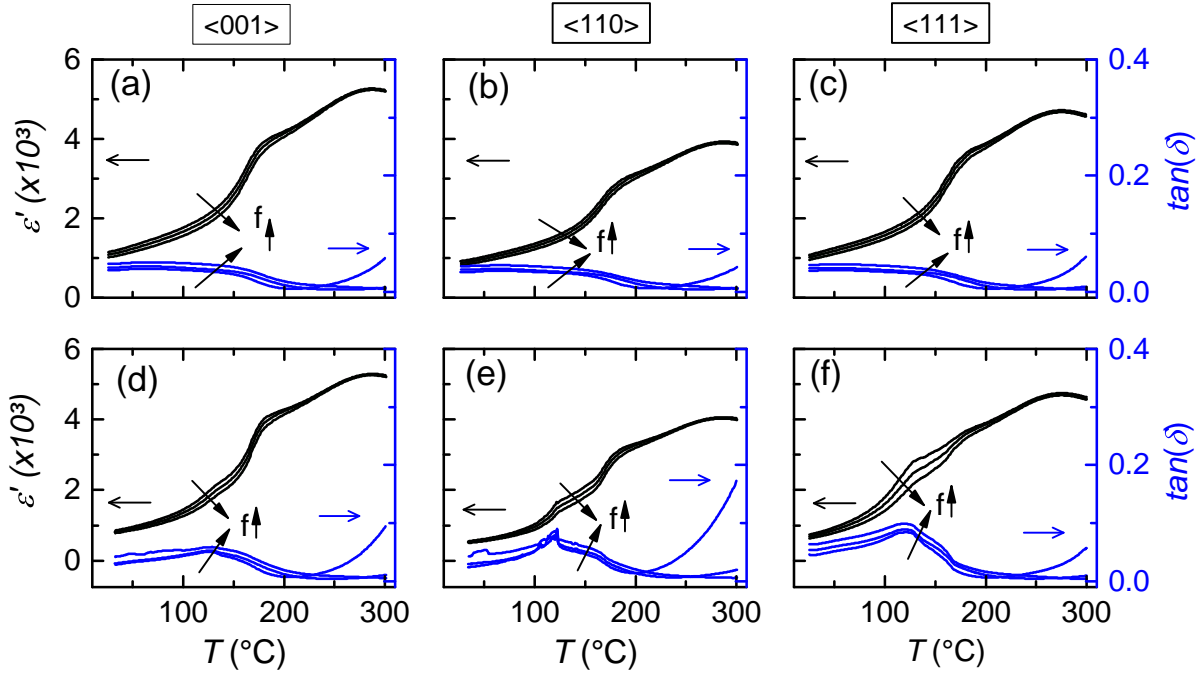


Abbildung 4.9: $\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ von BNT-3,6BT, gemessen unter einer Heizrate von 2 K/min. Obere Zeile (a-c) ungepolte Proben, untere Reihe (d-f) gepolte Proben. 1. Spalte (a) und (d) $\langle 001 \rangle$ -Richtung, 2. Spalte (b) und (e) $\langle 110 \rangle$ -Richtung, 3. Spalte (c) und (f) $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Pfeile geben die Richtung der ansteigenden Frequenz von 1 kHz bis 100 kHz an.

Im ungepolten Zustand (Abbildung 4.9 (a)-(c)) ist in der Permittivität in allen drei Richtungen eine Schulter bei 180 °C sowie ein breites Maximum bei ca. 280 °C für die $\langle 001 \rangle$ - wie für die $\langle 111 \rangle$ -Richtung und bei 288 °C für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung zu erkennen. Die Frequenzdispersion ist nur schwach ausgeprägt. Zwischen 1 kHz und 100 kHz beträgt die Differenz maximal 135 (Tabelle 4.7). Der qualitative Verlauf ist in allen drei Orientierungen gleich, nur die Absolutwerte der Permittivität weichen voneinander ab. Während bei Raumtemperatur bei einer Frequenz von 1 kHz 1160, 950 und 1105 für die $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung gemessen wurden, sind es beim Maximum 5320, 4060 und 4770. Um die Richtungsabhängigkeit besser bewerten zu können, ist es sinnvoll, sich die relativen Abweichungen $\Delta(\%)$ der Permittivitätswerte (Gleichung 4.12) in den unterschiedlichen Richtungen anzuschauen. Der größte Permittivitätswert von den drei Richtungen ϵ'_{max} wird als Referenz genommen, um die relative Abweichung der Permittivität einer anderen Richtung $\epsilon'^{[hkl]}$ zu berechnen.

$$\Delta(\%) = (\epsilon'_{max} - \epsilon'^{[hkl]}) / \epsilon'_{max} \cdot 100 \quad (4.12)$$

In BNT-3,6BT ergeben sich bei Raumtemperatur Abweichungen von 19% für die $\langle 110 \rangle$ - von der $\langle 001 \rangle$ -Richtung und 5% für die $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

Durch das Polen ändert sich das Verhalten der Permittivität. Die Werte im Temperaturbereich unterhalb von T_{F-R} werden kleiner und in allen drei Richtungen ist ein Temperaturintervall mit deutlicher Frequenzdispersion zu sehen. In $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist dieses Intervall [100 °C, 150 °C] und in $\langle 111 \rangle$ -Richtung [80 °C, 160 °C]. In diese Richtung ist die Dispersion am stärksten ausgeprägt. Weiterhin zeigen $\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ ein lokales, beziehungsweise globales Maximum bei der Übergangstemperatur T_{F-R} . Diese ist mit 125 °C in $\langle 001 \rangle$ -, 119 °C in $\langle 110 \rangle$ - und 121 °C in $\langle 111 \rangle$ -Richtung nur leicht richtungsabhängig. Während der Verlust in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung durch Polung deutlich kleiner wird, wird er in $\langle 001 \rangle$ -Richtung größer.

BNT-5,8BT

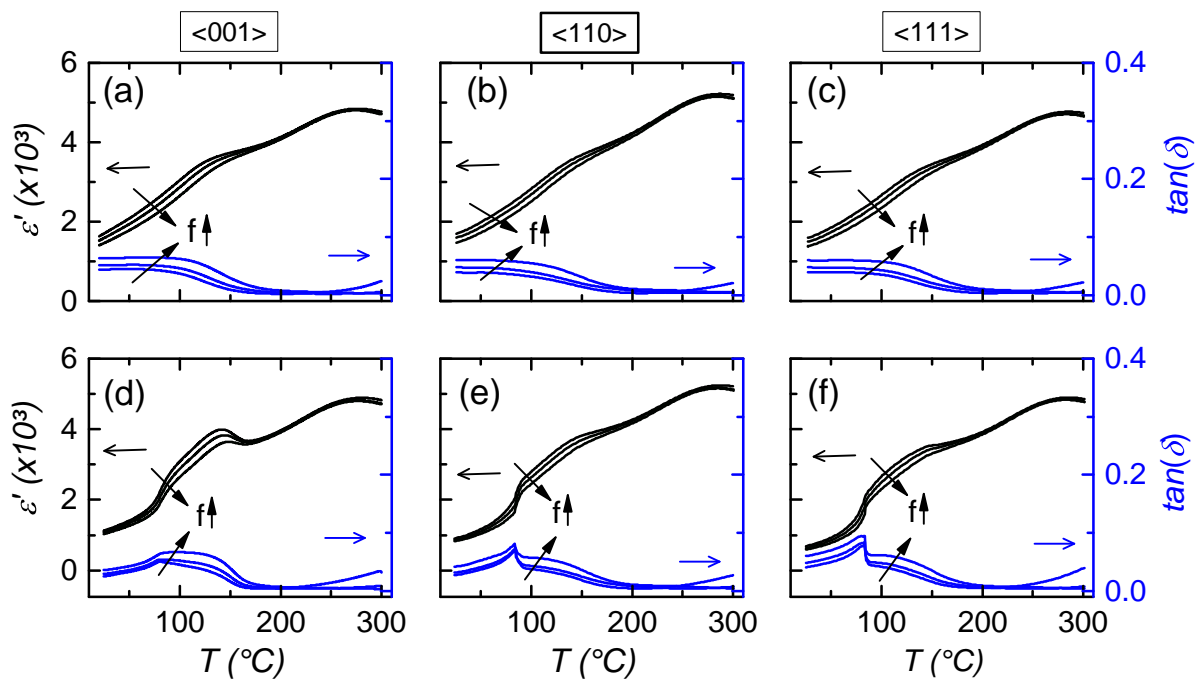


Abbildung 4.10: $\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ von BNT-5.8BT gemessen unter einer Heizrate von 2 K/min. Obere Zeile (a-c) ungepolte Proben, untere Reihe (d-f) gepolte Proben. 1. Spalte (a) und (d) $\langle 001 \rangle$ -Richtung, 2. Spalte (b) und (e) $\langle 110 \rangle$ -Richtung, 3. Spalte (c) und (f) $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Pfeile geben die Richtung der ansteigenden Frequenz von 1 kHz bis 100 kHz an.

Im Gegensatz zu BNT-3,6BT zeigen alle BNT-5,8BT Proben (Abbildung 4.10 (a) - (c)) auch im ungepolten Zustand unterhalb von 200 °C eine gut erkennbare Frequenzdispersion. Die Differenz bei Raumtemperatur zwischen der Messung bei 1 kHz und der bei 100 kHz ist mit Werten von 220 bis 250 fast doppelt so groß wie in BNT-3,6BT, wo sie nur 100 bis 135 für die verschiedenen Orientierungen beträgt. Die Permittivitätskurven der ungepolten Proben weisen wenig Richtungsabhängigkeit auf. Die Kurvenformen sind sich ähnlich, nur die Absolutwerte zeigen kleine Abweichungen voneinander. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei der Temperatur des Maximums T_m betragen die maximalen prozentualen Abweichungen der Richtungen untereinander nur 7% bis 8%.

Durch Polung verschwindet die Frequenzdispersion bei Raumtemperatur und es entstehen scharfe

Übergänge in der Permittivität in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Bei Temperaturen oberhalb der Unstetigkeit tritt erneut eine Frequenzdispersion auf, welche oberhalb der Schulter wieder verschwindet. Der Wiedereintritt der Dispersion wird im Verlust von einem Maximum begleitet. Die Übergangstemperaturen für die verschiedenen Richtungen sind 80°C für die $\langle 001 \rangle$ -, 84°C für die $\langle 110 \rangle$ - und 83°C für die $\langle 111 \rangle$ -Richtung, womit sie im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich angesehen werden können.

BNT-6,3BT

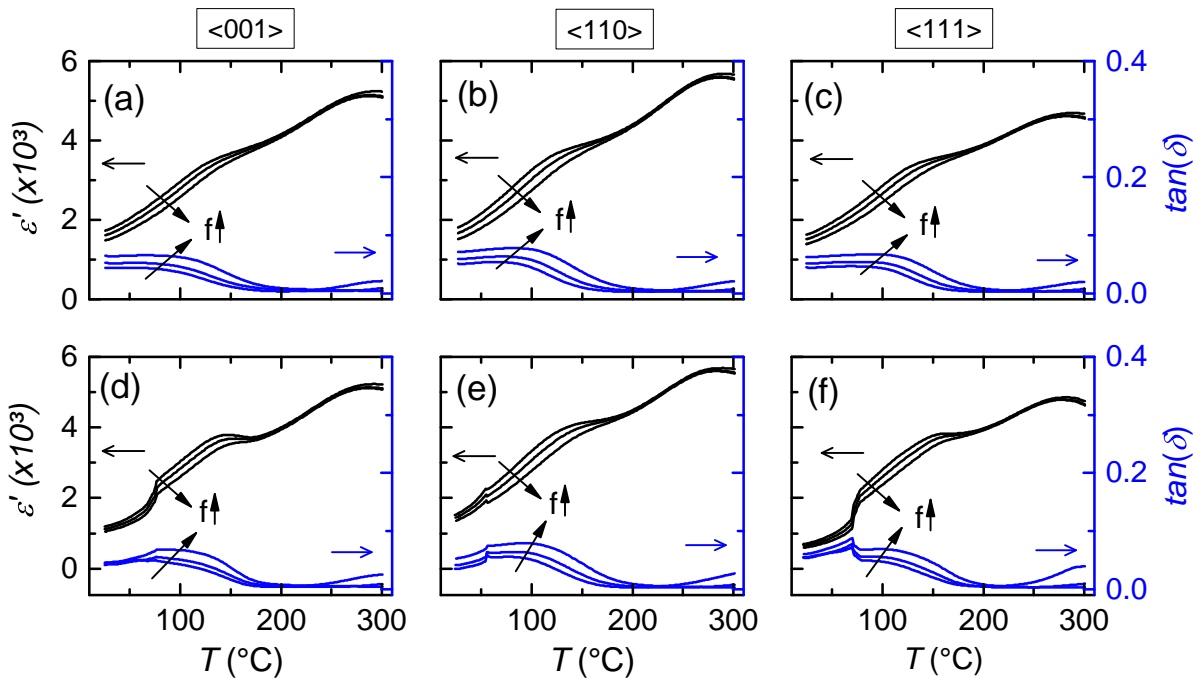


Abbildung 4.11: $\varepsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ von BNT-6,3BT, gemessen unter einer Heizrate von 2 K/min . Obere Zeile (a-c) ungepolte Proben, untere Reihe (d-f) gepolte Proben. 1. Spalte (a) und (d) $\langle 001 \rangle$ -Richtung, 2. Spalte (b) und (e) $\langle 110 \rangle$ -Richtung, 3. Spalte (c) und (f) $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Pfeile geben die Richtung der ansteigenden Frequenz von 1 kHz bis 100 kHz an.

Wie bei BNT-5,8BT ist in der Permittivität unterhalb von 200°C eine Frequenzdispersion in ungepolten wie gepolten Proben zu erkennen (Abbildung 4.11), welche im gepolten Zustand bei Raumtemperatur jedoch verschwindet. Das Aufheizen der Proben führt auch hier zu einem Wiedereintreten der Dispersion oberhalb T_{F-R} . Ein auffälliges Verhalten zeigt die $\langle 110 \rangle$ -orientierte Probe. Während der Übergang in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung bei ca. 75°C erfolgt, liegt er in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung 20°C tiefer bei 56°C . Die Richtungsabhängigkeit der Permittivität ist in den gepolten Proben mit Abweichungen des kleinsten Wertes im Vergleich zum größten mit bis zu 50% wesentlich größer als in den ungepolten Proben mit 9% . Die $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Proben zeigen wie die Proben gleicher Orientierung von BNT-5,8BT ein scharfes Maximum im Verlust.

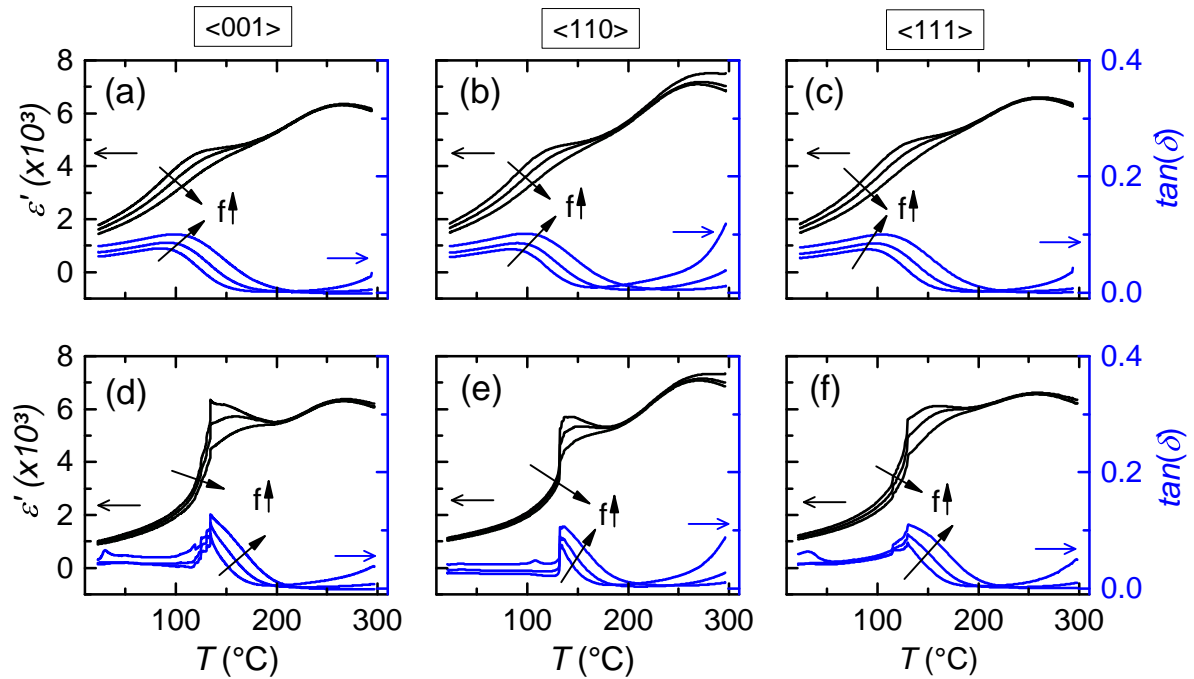
BNT-8,8BT

Abbildung 4.12: $\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ von BNT-8,8BT, gemessen unter einer Heizrate von 2 K/min. Obere Zeile (a-c) ungepolte Proben, untere Reihe (d-f) gepolte Proben. 1. Spalte (a) und (d) $\langle 001 \rangle$ -Richtung, 2. Spalte (b) und (e) $\langle 110 \rangle$ -Richtung, 3. Spalte (c) und (f) $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Pfeile geben die Richtung der ansteigenden Frequenz von 1 kHz bis 100 kHz an.

Der Verlauf von $\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ der ungepolten Proben (Abbildung 4.12 (a) - (c)) ist wie in den zwei Zusammensetzungen nahe der MPG nahezu richtungsunabhängig. Die relative Abweichung der verschiedenen Richtungen untereinander beträgt nur 4% in der Permittivität. Durch Polen steigt sie auf 18%. Die wieder einsetzende Frequenzdispersion oberhalb T_{F-R} ist nach dem Polen größer als die der ungepolten Proben. Bei den Zusammensetzungen nahe der MPG ändert sich der Grad der Dispersion oberhalb von T_{F-R} durch das Polen kaum. Weiterhin führt die Polung zu richtungsabhängigen Kurvenverläufen. In $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung lassen sich mehrere Wendepunkte erkennen, die sich im Verlust widerspiegeln. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist der Übergang zwar klar zu erkennen, jedoch ist kein scharfes Maximum, sondern nur eine stark frequenzabhängige Schulter zu sehen. Die Übergangstemperaturen sind mit 134 °C, 132 °C und 130 °C hingegen nahezu gleich in allen Richtungen.

Um die Dispersion zu quantifizieren, wird die Differenz der Permittivität bei 30 °C zwischen der 1 kHz und 100 kHz Messung berechnet. In Tabelle 4.7 bezeichnet $\Delta\epsilon'_{up}$ die Differenz innerhalb einer ungepolten Probe und $\Delta\epsilon'_p$ die Differenz innerhalb einer gepolten Probe. Weiterhin finden sich zur Quantifizierung der Richtungsabhängigkeit von ungepolten und gepolten Proben derselben Zusammensetzung die relativen Abweichungen Δ_{up} und Δ_p bei 30 °C bezogen auf die Richtung, in der die höchste Permittivität gemessen wurde.

Tabelle 4.6: Übersicht der abgelesenen Größen, abgelesen bei 1 kHz; up = ungepolt, p = gepolt; $\epsilon'_{up,p}$ und $\tan(\delta)_{up,p}$ bei 30 °C, ϵ'_m bei T_m .

	ϵ'_m	T_m (°C)	ϵ'_{up}	ϵ'_p	$\tan(\delta)_{up}$	$\tan(\delta)_p$	T_{F-R} (°C)
x = 3,6							
<001>	5320	278	1160	850	0,037	0,028	125
<110>	4060	288	935	540	0,034	0,024	119
<111>	4770	275	1105	770	0,036	0,045	121
x = 5,8							
<001>	4890	280	1770	1180	0,045	0,026	80
<110>	5245	288	1730	940	0,039	0,029	84
<111>	4900	283	1620	715	0,04	0,042	83
x = 6,3							
<001>	5230	291	1765	1220	0,044	0,045	76
<110>	5685	289	1840	1610	0,051	0,036	56
<111>	4850	282	1675	745	0,044	0,056	74
x = 8,8							
<001>	6375	268	1900	1070	0,063	0,045	134
<110>	7335	282	1975	1200	0,062	0,026	132
<111>	6690	261	1945	1300	0,06	0,063	130

4.3.2 Vergleich der Messdaten mit Literaturwerten

Ein Vergleich zwischen einkristalliner und polykristalliner Keramik wurde durchgeführt, um zu erkennen, ob eine bestimmte Richtung die Eigenschaften der polykristallinen Keramik dominiert. Weiterhin ermöglicht der Abgleich der Kurven eine Bestätigung der Einkristall-Zusammensetzung. In Abbildung (4.13) werden exemplarisch die Permittivitätsdaten und die Verlustwinkel von <111>-orientierten Einkristallproben mit denen von Polykristallen [160] ähnlicher Zusammensetzung bei 1 kHz verglichen. Konkret heißt das, dass BNT-3,6BT mit BNT-4BT verglichen wird, BNT-5,8BT sowie BNT-6,3BT mit BNT-6BT und BNT-8,8BT mit BNT-9BT. In den Teilabbildungen (a)-(d) sind die Daten der ungepolteten Proben dargestellt, in (e)-(h) entsprechend die der gepolten Proben.

Im ungepolteten Zustand sind die Daten der einkristallinen und polykristallinen Proben für die Zusammensetzungen mit höherem BT-Gehalt nicht sehr verschieden voneinander. Die Unterschiede zwischen den Daten der Einkristalle und Polykristalle sind im gepolten Zustand insgesamt stärker ausgeprägt. Sowohl die Werte der Permittivität als auch die Übergangstemperaturen weichen voneinander ab. Die Übergangstemperatur in den Einkristallen ist sehr viel niedriger als in den polykristallinen Keramiken [161]. Am wenigsten vergleichbar sind die Daten von Einkristall und Polykristall bei niedrigem BT-Gehalt.

Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der Vergleich der Permittivität von einkristallinen mit polykristallinen Keramiken nicht ohne weiteres möglich ist. Gründe hierfür lassen sich in den Unterschieden der Mikrostruktur, dem Vorhandensein von Korngrenzen in den polykristallinen Keramiken und eventuell vorhandenen unterschiedlichen Leitfähigkeitsbeiträgen finden.

Tabelle 4.7: Übersicht über die Richtungsabhängigkeit der ungepolten und der gepolten Proben. Die Absolutwerte $\Delta\epsilon'_{up} = \epsilon'_{up}(1\text{ kHz}) - \epsilon'_{up}(100\text{ kHz})$ beziehen sich auf eine einzelne Probe. Die prozentualen Werte Δ_p beziehen sich auf den jeweiligen Maximalwert der Zusammensetzung.

*Die Werte der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe von BNT-3,6BT werden für die folgende Analyse nicht berücksichtigt, da davon ausgegangen wird, dass die Werte verfälscht sind.

	$\Delta\epsilon'_{up}$	$\Delta\epsilon'_p$	$\Delta_{up}(\%)$	$\Delta_p(\%)$
x = 3,6				
$\langle 001 \rangle$	135	100	0	0
$\langle 110 \rangle^*$	(100)	(45)	(19,4)	(36,5)
$\langle 111 \rangle$	125	120	4,7	9,4
x = 5,8				
$\langle 001 \rangle$	250	105	0	0
$\langle 110 \rangle$	225	80	2,3	20,3
$\langle 111 \rangle$	220	95	8,5	39,4
x = 6,3				
$\langle 001 \rangle$	260	140	4,1	24,2
$\langle 110 \rangle$	300	185	0	0
$\langle 111 \rangle$	240	115	9	53,7
x = 8,8				
$\langle 001 \rangle$	360	125	3,8	17,7
$\langle 110 \rangle$	375	110	0	7,7
$\langle 111 \rangle$	360	155	1,5	0

In Abbildung (4.14) sind die ermittelten T_{F-R} in Abhängigkeit des BT-Gehaltes dargestellt. Die Übergangstemperatur T_{F-R} sinkt zunächst mit steigendem BT-Gehalt und ist am niedrigsten nahe der MPG. Dies deutet darauf hin, dass der induzierte ferroelektrische Zustand in diesen Zusammensetzungen am instabilsten ist. Oberhalb der MPG steigt T_{F-R} analog den Werten in Polykristallen wieder an [161]. Innerhalb der Zusammensetzungen beträgt der Unterschied zwischen T_{F-R} in unterschiedliche Richtungen maximal 6 °C. Die Übergangstemperatur ist im Rahmen des Messfehlers als richtungsunabhängig zu bewerten. Während die in dieser Arbeit ermittelten Übergangstemperaturen der Einkristalle dem Trend der Polykristalle folgen, mit minimalen T_{F-R} bei den Zusammensetzungen an der MPG, ist dieser Trend aus den Kristalldaten in der Literatur [143–145] nicht ersichtlich. In einer späteren Veröffentlichung [133] hingegen, folgen $\langle 001 \rangle$ -orientierte Proben jedoch dem in den Polykristallen gefundenen Trend: 131 °C, 100 °C, 120 °C und 134 °C für $x = 0,04$; 0,05; 0,06 und 0,07.

4.3.3 Diskussion: Permittivität

Alle Proben befinden sich ungepolt in einem Zustand, der durch PNR geprägt ist. Polen überführt sie in einen ferroelektrischen Zustand, der durch makroskopische Domänen charakterisiert ist und folglich über weniger Domänenwände verfügt. Da Domänenwände für den extrinsischen Beitrag zur Permittivität verantwortlich sind, führt der Übergang von einem Nano- zu einem Makrodomä-

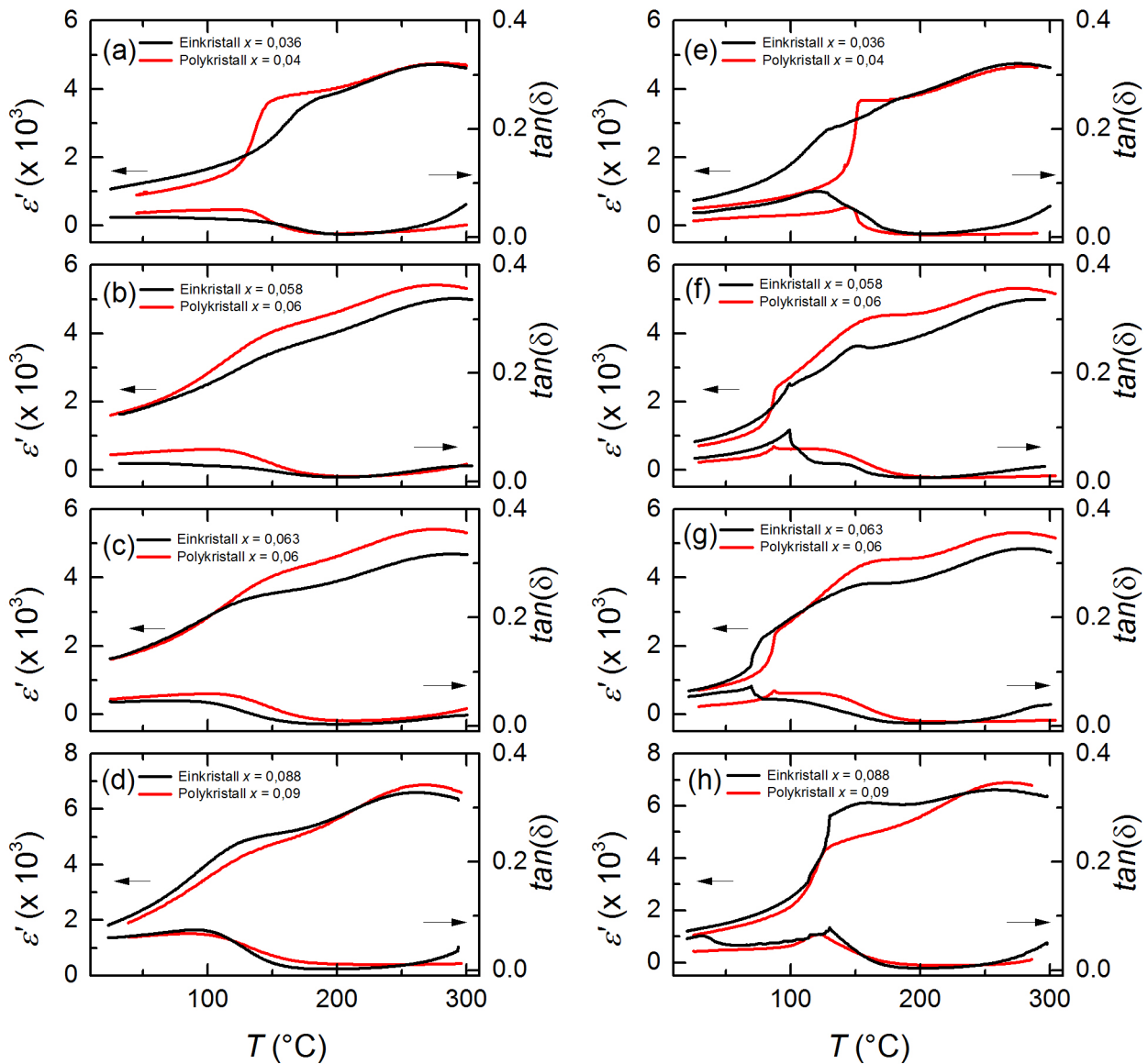


Abbildung 4.13: Vergleich der Permittivität von $\langle 111 \rangle$ -orientierten Einkristallen mit Polykristallen ähnlicher Zusammensetzung bei 1 kHz. (a) - (d) ungepolte Proben, (e) - (h) gepolte Proben.

nenzustand und die damit verbundene Abnahme der Domänenwanddichte zu einer Verringerung der Permittivität.

Bei hohen Temperaturen sind der Verlauf der Permittivität für gepolte und ungepolte Proben identisch. Es kann also davon ausgegangen werden, dass durch Aufheizen der Proben eine Rücktransformation in einen PNR-Zustand stattfindet.

4.3.4 Einfluss von Zusammensetzung und Richtung auf $\epsilon'(T)$

In Abbildung 4.15 sind die Permittivität und der Verlustwinkel für alle drei gemessenen Orientierungen bei 1 kHz und 30 °C in Abhängigkeit der BT-Konzentration aufgetragen. In (a) sind

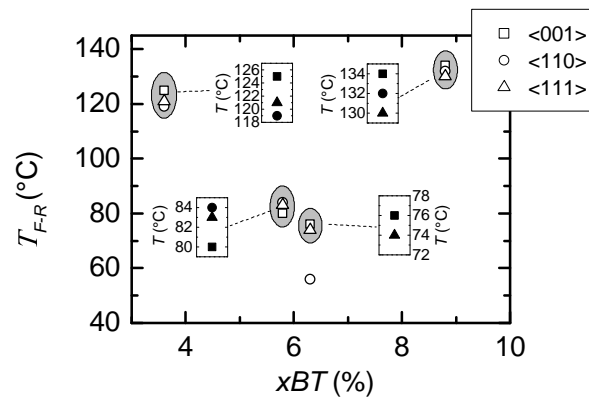


Abbildung 4.14: Vergleich der richtungs- und zusammensetzungsabhängigen Übergangstemperatur.

die Permittivitätswerte für die Proben vor Polung und in (b) für die Proben nach Polung gezeigt. In (c) und (d) sind die dazugehörigen Verlustwinkel aufgetragen. Insgesamt steigt die Permittivität ebenso wie der dielektrische Verlust mit steigendem BT-Gehalt in den ungepolten Proben an. Dies wird, wie auch in den polykristallinen Keramiken, auf die zunehmende Gitterunordnung durch den Einbau von Barium zurückgeführt. Die ungeordnete Besetzung der A-Plätze führt zu einer Zunahme des Relaxor-Verhaltens [24]. Dieselbe Erklärung gilt für den ansteigenden Verlustwinkel. Zunehmende Unordnung und damit zunehmender Relaxorcharakter bedeuten mehr kleinere Domänen (PNR) und mehr Grenzflächen, welche zu einem größeren Verlust führen.

In dem rhomboedrischen System BNT-3,6BT liegt das Maximum der Permittivität der gepolten Probe entlang der $\langle 001 \rangle$ - und das Minimum entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die Lage des Maximums deckt sich mit den Erwartungen, die aus dem Konzept des Domain Engineerings resultieren. Wie im Theorieteil dargestellt, sind in einem rhomboedrischen System nach erfolgreicher Polung die größten Werte entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung zu erwarten, da hier nur ein Multidomänenzustand induziert werden kann. Das Minimum wäre hingegen aufgrund des theoretisch möglichen eindomänigen Zustandes in $\langle 111 \rangle$ -Richtung zu erwarten. Es ist denkbar, dass in $\langle 111 \rangle$ -Richtung der eindomänige Zustand durch die Polungsprozedur nicht erreicht worden ist oder aber, dass der Wert der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe defektbehaftet ist, da er bereits im ungepolten Zustand im Vergleich zu den anderen beiden Richtungen sehr viel niedriger ist. Ein anderer Ansatz zur Erklärung ist die Beachtung der Tatsache, dass hier ausschließlich die ϵ'_{33} -Komponente des vollständigen Tensors betrachtet wird. Wenn beispielsweise ϵ'_{11} deutlich verschieden zu ϵ'_{33} ist, ist dieser Einfluss viel bedeutsamer, als eine unterschiedliche Anzahl von Domänenwänden. Die gemessenen Unterschiede in der Permittivität würden dann aus überwiegend intrinsischen Effekten resultieren. Ebenfalls nicht auszuschließen sind atomare Defekte.

BNT-5,8BT und BNT-6,3BT liegen im Phasendiagramm sehr eng beieinander und es ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten. In BNT-5,8BT liegt das Minimum in $\langle 111 \rangle$ -Richtung und das Maximum entlang der $\langle 001 \rangle$ -Achse, was sich mit den Erwartungen für ein rhomboedrisches System deckt. In BNT-6,3BT findet sich das Minimum ebenfalls in $\langle 111 \rangle$ -Richtung, das Maximum aber deutlich in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die Permittivitätskurve der $\langle 110 \rangle$ -Probe lässt vermuten, dass in diese Richtung keine vollständige Polung erreicht wurde. Im Vergleich zu den anderen beiden Rich-

tungen ist der Übergang von Ferroelektrikum zu Relaxor weniger stark ausgeprägt. Zudem ist die Änderung der Permittivität von ungepolter zu gepolter Probe mit nur 230 im Vergleich zu 545 in $\langle 001 \rangle$ -Richtung und 930 in $\langle 111 \rangle$ -Richtung recht klein.

Es ist auch nicht auszuschließen, dass die Komplexität der Phasenzusammensetzung an der MPG hier eine entscheidende Rolle spielt. Gemäß der Zweiphasen-Theorie zufolge koexistieren rhomboedrische wie tetragonale Phasenanteile [110]. Daher lassen sich diese Proben mit dielektrischen Messungen allein nicht einer bevorzugten Domänenstruktur zuordnen.

In gepoltem BNT-8,8BT liegt das Minimum von $\epsilon'(T)$ entlang der polaren $\langle 001 \rangle$ -Achse und das Maximum entlang der nicht polaren $\langle 111 \rangle$ -Achse. Diese Beobachtungen decken sich mit dem Bild des Domain Engineerings.

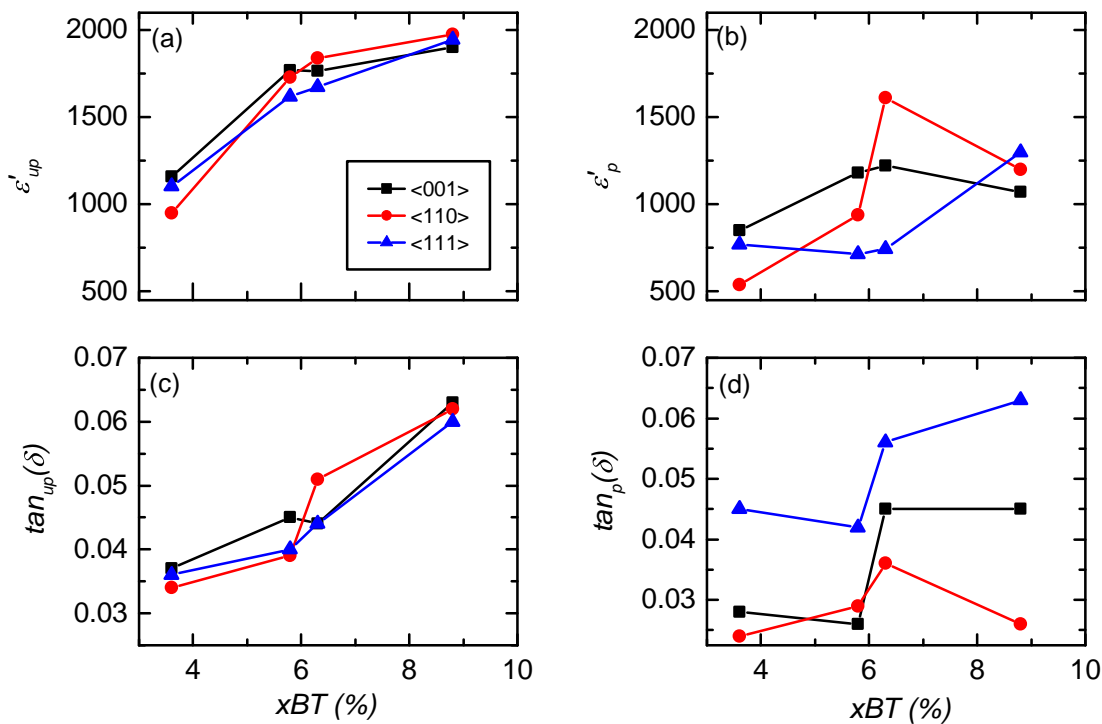


Abbildung 4.15: Permittivität und Verlustwinkel vor Polung (a) und (c) und nach Polung (b) und (d). Gemessen bei 30 °C mit einer Frequenz von 1 kHz.

Wie man in Tabelle 4.7 und Abbildung 4.15 (a) erkennen kann, spielt die Orientierung in ungepolten Kristallen keine übergeordnete Rolle. Im ungepolten Zustand ändern sich die Absolutwerte der Permittivität bei 30 °C wenig mit der Orientierung der Kristalle. Im gepolten Zustand hingegen ist die Differenz von $\epsilon'(T)$ in unterschiedlichen Orientierungen deutlich größer. In ungepoltem BNT-8,8BT beträgt die Differenz zwischen den einzelnen Richtungen bei 30 °C maximal 75. Im gepolten Zustand hingegen steigt sie in BNT-8,8BT bei 30 °C auf 865 an. In den mittleren Zusammensetzungen zeigt die Permittivität in ungepolten Proben bei 30 °C Unterschiede Δ_{up} von maximal 9% und in der tetragonalen Zusammensetzung 4%. Nur die rhomboedrische Zusammensetzung, also $x = 0,036$, weist eine maximale Differenz von 19% in $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf, d.h. in $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist $\epsilon'(T)$ 19% kleiner als der höchste Wert. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung be-

trägt die Abweichung nur 4%. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass anisotropes Verhalten erst durch das Polen induziert wird. Im gepolten Zustand ist der Anstieg von $\tan(\delta)$ mit zunehmendem BT-Gehalt weniger deutlich als in den ungepolten Proben (Abbildung 4.15 (c) und (d)). In $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind die Verluste in allen Zusammensetzungen am größten, in $\langle 110 \rangle$ -Richtung am kleinsten. Diese Beobachtung lässt sich nicht alleine anhand des Domain Engineerings Bildes erklären, da gemäß diesem für eindomänige Zustände die geringsten Werte zu erwarten wären. Es müssen also weitere Faktoren, wie z.B. unvollständige Polung, anisotrope Leitfähigkeit oder Defekte eine Rolle spielen.

Um den Einfluss des BT-Gehaltes auf die Richtungsabhängigkeit der Permittivität zu untersuchen, wird die prozentuale Abweichung Δ_{up} und Δ_p in Bezug auf den Maximalwert innerhalb einer Zusammensetzung betrachtet. In der tetragonalen Zusammensetzung ist die Richtungsabhängigkeit sowohl im ungepolten als auch im gepolten Zustand mit $\Delta_{up,max} = 4\%$ und $\Delta_{p,max} = 18\%$ am schwächsten. In BNT-5,8BT und BNT-6,3BT ist die Abweichung in den gepolten Proben in jede Richtung größer als 20%, während in dem rhomboedrischen BNT-3,6BT nur eine, die $\langle 110 \rangle$ -Richtung, eine solch große Abweichung zeigt. Diese Abweichung wurde weiter oben bereits als verfälscht eingeordnet. Unter dieser Annahme ist auch die Richtungsabhängigkeit in BNT-3,6BT eher gering. Die beiden Zusammensetzungen, die zwei verschiedene Symmetrien haben, zeigen also die größte Richtungsabhängigkeit nach dem Polen. Die Abweichung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist dabei jeweils größer als die der $\langle 110 \rangle$ - oder der $\langle 001 \rangle$ -Richtung in BNT-5,8BT beziehungsweise BNT-6,3BT (Tabelle 4.7).

4.3.5 Einfluss von Zusammensetzung und Richtung auf die Dispersion von $\varepsilon'(T)$

Die Ergebnisse stärken die Auffassung, dass es sich bei BNT-100xBT um einen Relaxor handelt. In den Zusammensetzungen mit $x > 3,6$ existiert in alle Orientierungen in den ungepolten Proben eine deutlich ausgeprägte Frequenzdispersion, welche darauf hindeutet, dass es sich bei Raumtemperatur um Relaxoren handelt. Um zwischen Ferroelektrika und Relaxoren zu unterscheiden, findet oftmals die Vogel-Fulcher Relation Anwendung [162]. Das ist hier ohne weiteres nicht möglich. Zum einen wird VF beim Abkühlen aus der ergodischen Relaxor-Phase gemessen und hier wurde beim Aufheizen gemessen. Ein weiterer Grund ist die Komplexität von BNT-100xBT, das bei höheren BT-Gehalten PNR unterschiedlicher Symmetrie besitzt und der Permittivitätsverlauf somit aus einer Überlagerung der unterschiedlichen Antworten zusammengesetzt ist [163].

In Abbildung (4.16) ist in schwarz die Dispersion $\Delta\varepsilon'_{up}$ für die ungepolten Proben aufgetragen und in blau $\Delta\varepsilon'_p$ für die gepolten Proben. Das Verhalten der Dispersion entspricht dem für einen Relaxor erwarteten Verhalten: Im ungepolten Zustand ist sie größer als im gepolten Zustand. Die Tatsache, dass aber überhaupt eine Dispersion im feldinduzierten ferroelektrischen Zustand vorhanden ist, deutet daraufhin, dass die Proben nicht vollständig gepolt und somit nicht vollständig ferroelektrisch sind. Einkristallines $\langle 001 \rangle$ -orientiertes Bariumtitanat weist bei Raumtemperatur nur eine Dispersion von 10 auf [164]. Auffällig ist, dass die Dispersion der ungepolten Proben hier mit steigendem BT-Gehalt ebenfalls ansteigt, für die gepolten Proben ein solcher Trend je-

doch nicht erkennbar ist. Die Dispersion der Permittivität innerhalb einer Zusammensetzung unterscheidet sich geringfügig in Proben unterschiedlicher Orientierung. Ein richtungsabhängiger Trend ist jedoch nicht zu erkennen. Während in BNT-3,6BT in $\langle 110 \rangle$ -Richtung die kleinste Dispersion zu finden ist, ist diese Richtung in BNT-6,3BT die Richtung mit der größten Dispersion. Hohe Dispersion wie z.B. in BNT-6,3BT in $\langle 110 \rangle$ -Richtung nach dem Polen lässt sich auf schlecht gepolte Proben zurückführen.

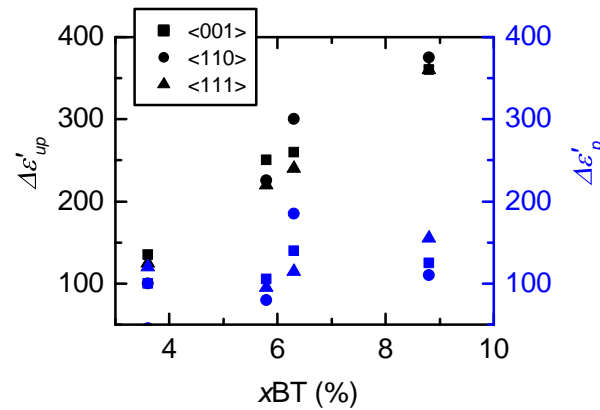


Abbildung 4.16: Frequenzabhängigkeit der Permittivität in ungepolten (schwarz) und gepolten (blau) Proben. Ermittelt wurde die Differenz von ϵ' ($f = 1$ kHz) und ϵ' ($f = 100$ kHz). Aufgetragen sind die Differenzen als Funktion des BT-Gehaltes.

Zusammenfassung temperaturabhängige Permittivität

Die Absolutwerte der Permittivität steigen nicht nur mit Temperatur sondern auch mit steigendem BT-Gehalt an. Gleiches gilt für die Dispersion, welche größer wird. Die Anisotropie in ϵ' wird erst durch Polen der Proben induziert. Die gemessenen Werte in gepoltem Zustand lassen sich bei hohem und niedrigem BT-Gehalt mittels Domain Engineering erklären - bei den zwei Zusammensetzungen entlang der MPG versagt es. Dies liegt unter anderem daran, dass die Messwerte eine Überlagerung der Antwort zweier verschiedener Phasen sind. Die Übergangstemperaturen T_{F-R} sind nahezu richtungsunabhängig und folgen dem Trend der Polykristallen.

4.3.6 Depolarisationsströme (TSDC)

In der Literatur findet sich oft die äquivalente Verwendung der Begriffe " T_d " (Depolarisationstemperatur) und " T_{F-R} " (Übergangstemperatur vom ferroelektrischen Zustand in einen relaxorartigen) [165, 166]. Es konnte jedoch bereits gezeigt werden, dass die beiden Temperaturen in Polykristallen nicht notwendigerweise übereinstimmen [6, 167]. Es soll nun untersucht werden, ob das für Einkristalle ebenfalls zutrifft.

In Abbildung (4.17) sind die aus dem gemessenen Strom ermittelten Stromdichten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Teilabbildungen (a)-(c) entsprechen den Zusammensetzungen

zungen $x = 3,6$; $5,8$ und $6,3$. Die jeweilige Probenorientierung ist der Legende zu entnehmen.

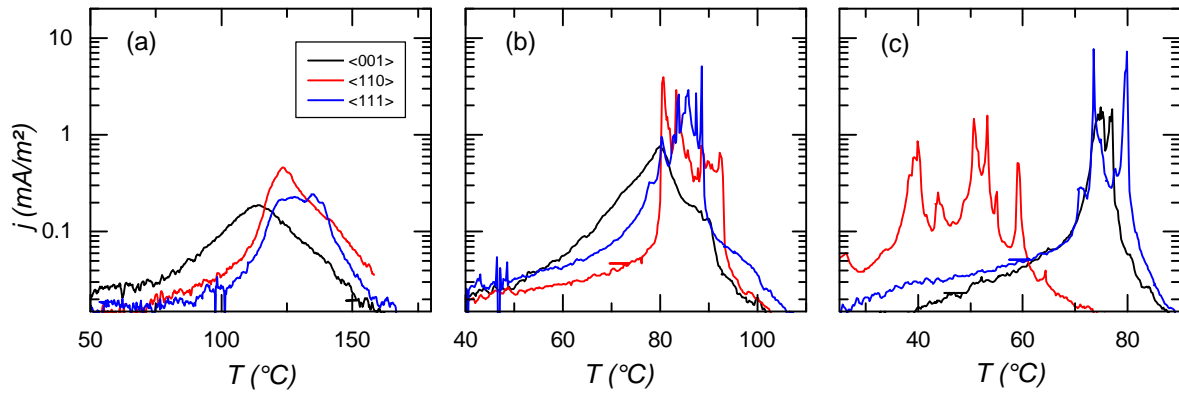


Abbildung 4.17: Depolarisationsstrom für (a) BNT-3,6BT, (b) BNT-5,8BT und (c) BNT-6,3BT.

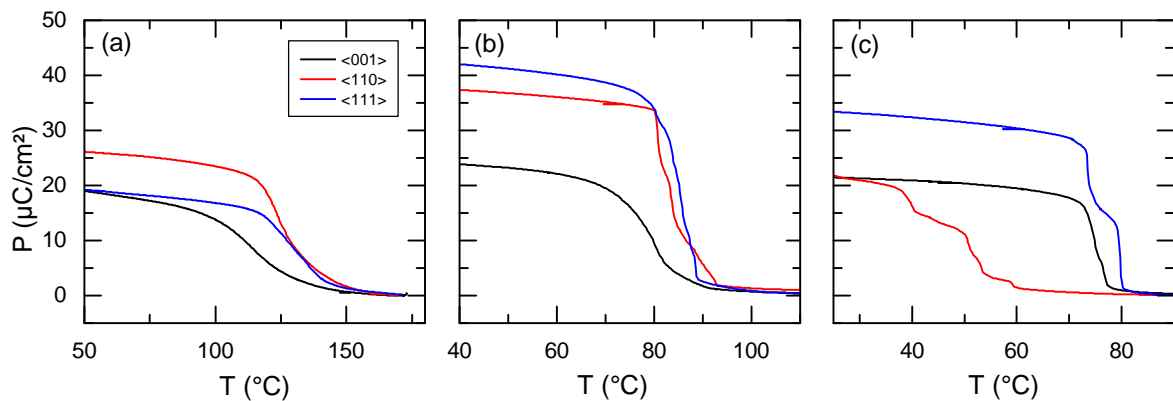


Abbildung 4.18: Aus dem Depolarisationsstrom berechnete Gesamtpolarisation für a) BNT-3,6BT, b) BNT-5,8BT und c) BNT-6,3BT.

Es ist ein deutlich unterschiedliches Verhalten für die verschiedenen Zusammensetzungen sowie für die einzelnen Richtungen zu erkennen. In BNT-3,6BT liegt in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung ein einzelnes breites Depolarisationsmaximum vor. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist kein globales Maximum existent, stattdessen liegt ein Plateau von 16°C ($122^\circ\text{C} - 138^\circ\text{C}$) Breite vor. Insgesamt liegen die Maxima der drei verschiedenen Orientierungen bei unterschiedlichen Temperaturen - die Depolarisationstemperatur ist also richtungsabhängig. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist sie mit 114°C am niedrigsten, gefolgt von der $\langle 110 \rangle$ -Richtung mit 124°C und der $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit 130°C . In BNT-5,8BT (Abbildung 4.17 (b)) verändert sich im Vergleich zu BNT-3,6BT vor allem das Verhalten in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist wie in BNT-3,6BT nur ein Maximum dominant. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind mehrere Maxima vorhanden, weshalb eher ein Depolarisationsintervall, als eine einzelne Temperatur angegeben werden sollte. In der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe steigt der Depolarisationsstrom unterhalb von 80°C sehr viel weniger stark als

in den anderen Proben an und erreicht den Maximalwert bei 80 °C. Bei 93 °C fällt er fast auf Null ab. Das Intervall ist also 13 °C breit. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist das Intervall 8 °C groß, angefangen bei 80 °C. Wie in der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe kommt es unterhalb des T_d -Intervalls zu einem stetigen Anstieg des Depolarisationsstromes, während oberhalb des Intervalls der Strom, wie bei einer Depolarisation zu erwarten, in einem sehr kleinen Temperaturintervall auf Null abfällt. Nimmt man als Referenz die Temperatur bei der die ersten Maxima in dem Depolarisationsstrom in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung auftreten, nämlich bei 80 °C, scheinen die Depolarisationstemperaturen, anders als in BNT-3,6BT, in BNT-5,8BT richtungsunabhängig, da das Maximum der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe bei 80 °C liegt.

In BNT-6,3BT sind in allen gemessenen Orientierungen mehrere Maxima vorhanden. In $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung liegen jeweils zwei getrennte Hauptmaxima vor, denen eigene Temperaturen zugeordnet werden können, während es für die $\langle 110 \rangle$ -orientierte Probe wieder sinnvoller ist, ein Intervall anzugeben. Die $\langle 110 \rangle$ -Richtung fällt nicht nur durch die vielen Maxima auf, sondern auch durch die um 20 °C bis 30 °C tiefere Depolarisationstemperatur im Vergleich zu den anderen beiden Richtungen. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung liegen die Maxima bei 75 °C und 77 °C und in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bei 74 °C und 80 °C. Die Doppelmaxima in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung haben die gleichen Höchstwerte, während sie in $\langle 110 \rangle$ -Richtung zwischen 1 mA/m² und 10 mA/m² variieren.

In Abbildung (4.18) sind die aus dem Depolarisationsstrom mit Formel (3.2) berechneten Polarisierungen dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass die Depolarisationstemperaturen für die verschiedenen Orientierungen in BNT-3,6BT nicht identisch sind. Die Steigung am Wendepunkt der $P(T)$ -Kurve ist kleiner als in den anderen Zusammensetzungen, worauf die Breite des Maximums im Depolarisationsstrom bereits hingedeutet hat. Der Depolarisationsprozess erstreckt sich also über ein größeres Intervall. Das komplexe Depolarisationsverhalten mit der daraus resultierenden Struktur aus mehreren Maxima zeigt sich in den temperaturabhängigen Polarisationskurven in mehreren Wendepunkten. In BNT-6,3BT (Abbildung 4.18(c)) sind sogar Stufen zu erkennen.

Die gemessene Gesamtpolarisation sowie die ermittelten Depolarisationstemperaturen sind in Tabelle (4.8) zusammengefasst. Die gemessenen Polarisierungen, welche sich in den Graphen bei der Starttemperatur ablesen lassen (y-Achsenabschnitt), sind teilweise signifikant kleiner als die zuvor gemessenen remanenten Polarisierungen 4.2 in der Großsignalmessung. Primär ausschlaggebend ist hierfür, dass die TSDC Messungen an Proben nach einem vollen bipolaren Hysteresesyklus gemessen worden sind und nicht nach einem unipolaren Polungszyklus, nachdem jedoch die remanenten Werte abgelesen wurden. Zusätzlicher Faktor ist die Zeit zwischen Polungsprozedur und Messbeginn, während welcher es schon zu einer Teildepolarisierung der Probe kommen kann [168].

Tabelle 4.8: Depolarisationstemperatur und Polarisation aus Polungszyklus sowie TSDC Messung.

	BNT-3,6BT			BNT-5,8BT			BNT-6,3BT		
	$\langle 001 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
$T_d(^{\circ}\text{C})$	114	124	130	80	80-93	80 - 88	75 / 77	40 - 59	74 / 80
$P_{TSDC} (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	20	27	20	24	38	42	21	22	33
$P (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	24	33	33	64	41	45	38	30	45

In den Zusammensetzungen um die MPG erwies es sich als besonders schwierig, eine einzelne Depolarisationstemperatur zu bestimmen, da nicht nur ein einzelnes Depolarisationsmaximum, sondern mehrere auftreten. Da dieses Verhalten für verschiedene Proben reproduziert werden konnte, wurden mögliche Messartefakte ausgeschlossen. Auffällig ist, dass in BNT-6,3BT nur die $\langle 110 \rangle$ -orientierte Probe so viele Maxima aufweist. Wären ausschließlich Inhomogenitäten im Kristall die Auslöser, sollten in den anderen Richtungen ebenfalls mehrere Maxima auftreten.

4.3.7 Einfluss von Zusammensetzung und Richtung auf Depolarisationsverhalten und Phasenstabilität

Die Depolarisationstemperatur und die Übergangstemperatur von Ferroelektrikum zu Relaxor sind nicht zwangsläufig identisch. Dieses Phänomen wurde bereits an polykristallinen Relaxoren beobachtet [167] und basierend auf zwei unterschiedlichen physikalischen Phänomenen erklärt. Bei T_d fangen die Domänen aufgrund von thermischer Aktivierung an zu fluktuieren, allerdings wird dadurch noch nicht die Kohärenz zwischen den lokalen Dipolen zerstört. Erst wenn T_{F-R} überschritten wird, zerfallen die Domänen in Nanoregionen. In der von Sapper et al. durchgeführten Studie [167] lagen die Depolarisationstemperaturen jedoch bei allen untersuchten Proben unterhalb von T_{F-R} . In den hier untersuchten Einkristallen konnte dieses Verhalten nur für die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe in BNT-3,6BT gefunden werden.

In BNT-3,6BT hängen das Depolarisationsverhalten sowie die Depolarisationstemperatur im Gegensatz zu T_{F-R} von der Orientierung ab, was sich mit Beobachtungen an bleihaltigen Einkristallen deckt [8]. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist die Depolarisationstemperatur am niedrigsten und zudem kleiner als T_{F-R} , was mit den Beobachtungen an Polykristallen übereinstimmt. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung stimmen beide charakteristische Temperaturen im Rahmen der Messgenauigkeit überein, in $\langle 111 \rangle$ -Richtung übersteigt T_d T_{F-R} . Die Richtungsabhängigkeit der Depolarisationstemperaturen lässt sich im Domänenbild basierend auf den in rhomboedrischen Systemen möglichen Domänenkonfigurationen erklären. Aufgrund der rhomboedrischen Struktur überführt Polen in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung die Probe in einen mehrdomänigen Zustand, welcher offenbar weniger stabil ist als der in $\langle 111 \rangle$ -Richtung erzeugbare eindomänige Zustand. Dies manifestiert sich in einer höheren Depolarisationstemperatur der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe gegenüber den anderen beiden Orientierungen. Energetisch betrachtet sollte der eindomänige Zustand der stabilste sein, da weniger Domänenwände zu geringeren Energiebeträgen führen und die innere Energie des Systems gesenkt wird. Folgerichtig wird für die Zerstörung dieses Zustandes die meiste Energie benötigt, was zu einem hohen T_d führt. T_d ist in $\langle 111 \rangle$ -Richtung sogar größer als T_{F-R} . Da die langreichweitige Wechselwirkung bei T_{F-R} aufbricht, sollte die Probe in einem Relaxorzustand sein. Im Falle eines ergodischen Relaxors sollte sie ohne Feld mit der Zeit depolarisieren, allerdings wird die Polarisation bis zu T_d aufrechterhalten. Das könnte zum einen daran liegen, dass die Heizrate zu groß gewählt worden ist und die Probe keinen Gleichgewichtszustand erreichen kann oder aber die polaren Nanoregionen bleiben nach Aufbruch der makroskopischen ferroelektrischen Domänen bei T_{F-R} zunächst noch ausgerichtet. In diesem Fall wäre die Probe nicht in einem ergodischen Relaxorzustand, sondern in einem nicht-ergodischen. Da eine Heizrate von 2 K/min niedrig genug erscheint, wird an dieser Stelle angenommen, dass BNT-3,6BT sich

in $\langle 111 \rangle$ -Richtung oberhalb von T_{F-R} wie ein nicht-ergodischer Relaxor verhält. Es wäre aber durchaus angebracht noch weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Heizraten durchzuführen, um diese These zu bestätigen.

In BNT-5,8BT und BNT-6,3BT stimmen T_d und T_{F-R} überein, die Proben depolarisieren also während des Übergangs in eine Relaxorphase. In $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind mehrere Maxima zu erkennen, welche in dieser Form auch in Polykristallen gemessen worden sind [7]. Es kann spekuliert werden, dass in den MPG nahen Zusammensetzungen rhomboedrische wie tetragonale Domänen induziert werden, welche bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung in BNT-6,3BT ist der Depolarisationsprozess komplexer und zudem sind T_d sowie T_{F-R} mit ca. 50 °C sehr niedrig im Vergleich zu den anderen beiden Richtungen. Es ist davon auszugehen, dass in die $\langle 110 \rangle$ -Richtung an der MPG eine komplizierte Domänenstruktur induziert werden kann, welche dann nicht mehr stabil gegenüber der Temperatur ist.

Insgesamt entwickelt sich die Depolarisation mit zunehmendem BT-Gehalt zu einem mehrstufigen Prozess. Das Depolarisationsverhalten der Kristalle entlang der MPG unterscheidet sich stark von dem des BNT-3,6BT Kristalls mit rhomboedrischer Struktur. Im rhomboedrischen System hängt die Stabilität nicht von dem Zerfall in PNR, sondern nur von der Konfiguration der ferroelektrischen Domänen ab. In den MPG Zusammensetzungen hängt die Depolarisation von verschiedenen Übergangstemperaturen der ferroelektrischen tetragonalen und rhomboedrischen Phasenanteile in die ergodische Relaxorphase und damit nur von dem Zerfall der verschiedenen Phasen in PNR ab.

4.4 Temperaturabhängiges Polungs- und Umschaltverhalten

Mit temperaturabhängigen Groß- und Kleinsignalmessungen an ungepolten und gepolten Proben lassen sich die TSDC Daten ergänzen und weitere Informationen über mögliche Übergänge zwischen der Relaxorphase und der ferroelektrischen Phase sammeln. Weiterhin verhelfen diese Messungen zu einem näheren Verständnis von Schaltprozessen, Domänenwandbeweglichkeit oder Domänenwanddichte in den untersuchten Proben. Der Temperaturbereich wurde so gewählt, dass Temperaturen unterhalb von T_{F-R} , also die ferroelektrische Phase, sowie eine Temperatur oberhalb von T_{F-R} zur Messung einer relaxorartigen Antwort erfasst werden. Um die feldgetriebene Umwandlung in den ferroelektrischen Zustand zu sehen, wurden die Proben vor jedem neuen Temperaturschritt, wie unter Abschnitt (3.8) beschrieben, thermisch depolarisiert.

Die hier gemessenen Proben sind die selben Proben, an denen die TSDC-Messungen durchgeführt worden sind. Es sind jedoch andere als diejenigen, an denen die Polarisationsrotation bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt (4.2)) untersucht wurde. Zur Verminderung von zusammensetzungsbedingten Abweichungen wurden alle Proben aus dem selben Kristall präpariert.

Um die Graphen mit den Hysteresekurven übersichtlich zu halten, werden exemplarisch je drei Temperaturen ausgewählt. Die Messung bei Raumtemperatur, eine Messung zwischen Raumtemperatur und T_{F-R} und eine möglichst nahe an T_{F-R} . Die gemessenen Kurven oberhalb der Übergangstemperatur werden an dieser Stelle nicht detaillierter analysiert, da sie von Artefakten überlagert sind: Einige der Polarisationskurven sind durch Leitfähigkeit geprägt, die Dehnungs-

und $d'_{33}(E)$ -Kurven sind nicht mehr glatt und nur die Permittivitätskurven scheinen noch frei von Artefakten zu sein.

4.4.1 BNT-3,6BT: Groß- und Kleinsignal

Die Proben der rhomboedrischen Zusammensetzung BNT-3,6BT wurde bei 25 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C, 115 °C, 125 °C und 170 °C mit einer Feldstärke von 5 kV/mm gemessen. Der Übergang vom ferroelektrischen zu relaxorartigen Verhalten wird gemäß den Permittivitätsmessungen zwischen 119 °C und 125 °C erwartet. 115 °C und 125 °C sind möglichst nahe an T_{F-R} , 170 °C liegt weit entfernt vom Übergang (siehe Tabelle 4.6 und 4.8). In Abbildung 4.19 sind die Polungszyklen bei 25 °C, 75 °C und 115 °C für die ferroelektrischen Größen Polarisation und Permittivität dargestellt. In Abbildung 4.20 sind die entsprechenden piezoelektrischen Größen Dehnung und piezoelektrische Konstante gezeigt. (a)-(c) sind die Abbildungen für die Großsignaldaten, (d) - (f) die der Kleinsignaldaten. Die Spalten von links nach rechts sortiert entsprechen $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Proben. Um den Kurvenverlauf leichter nachvollziehen zu können, sind bei den Permittivitätskurven zusätzlich kleine Pfeile eingezeichnet, die die Richtung der Feldänderung anzeigen.

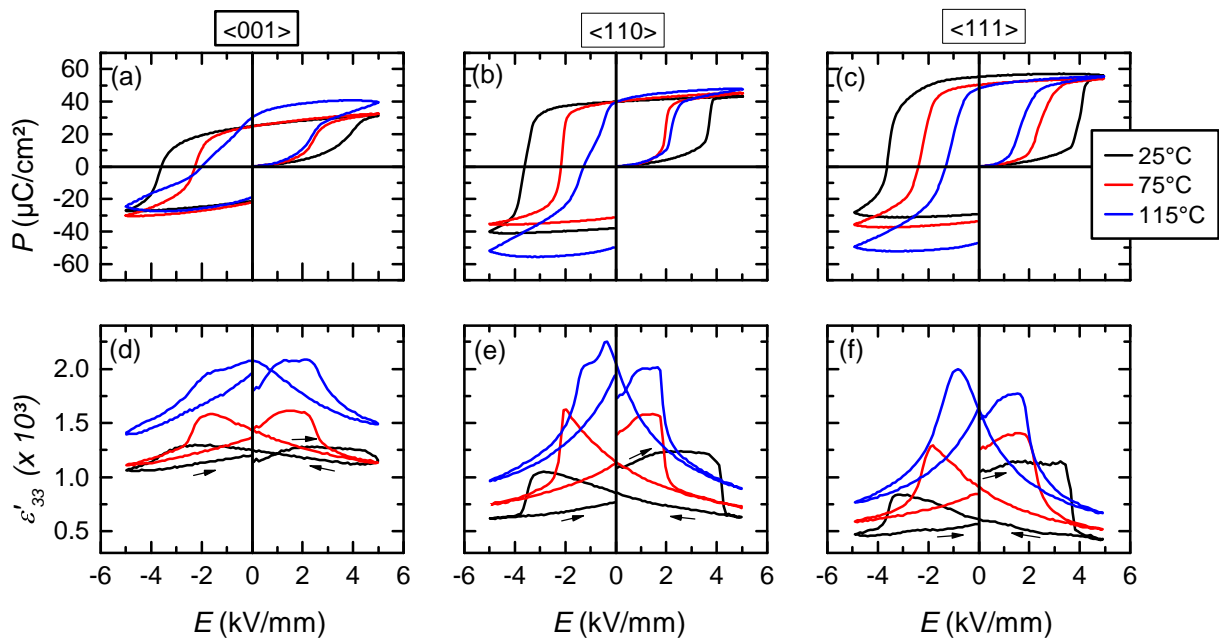


Abbildung 4.19: BNT-3,6BT: Ferroelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$.

BNT-3,6BT: 25 °C

Bei Raumtemperatur zeigen die Polarisationskurven (Abbildung 4.19 (a)-(c)) normales ferroelektrisches Verhalten. Die Proben werden bis zur Sättigung gepolt. Die Richtungsabhängigkeit manifestiert sich nur in den Absolutwerten von E_{pol} , P_{max} und P_{rem} . Die Polungsfelder betragen 3,9 kV/mm, 3,7 kV/mm und 4,1 kV/mm für die $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Proben. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist P_{rem} mit $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ am größten, gefolgt von $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in $\langle 110 \rangle$ - und

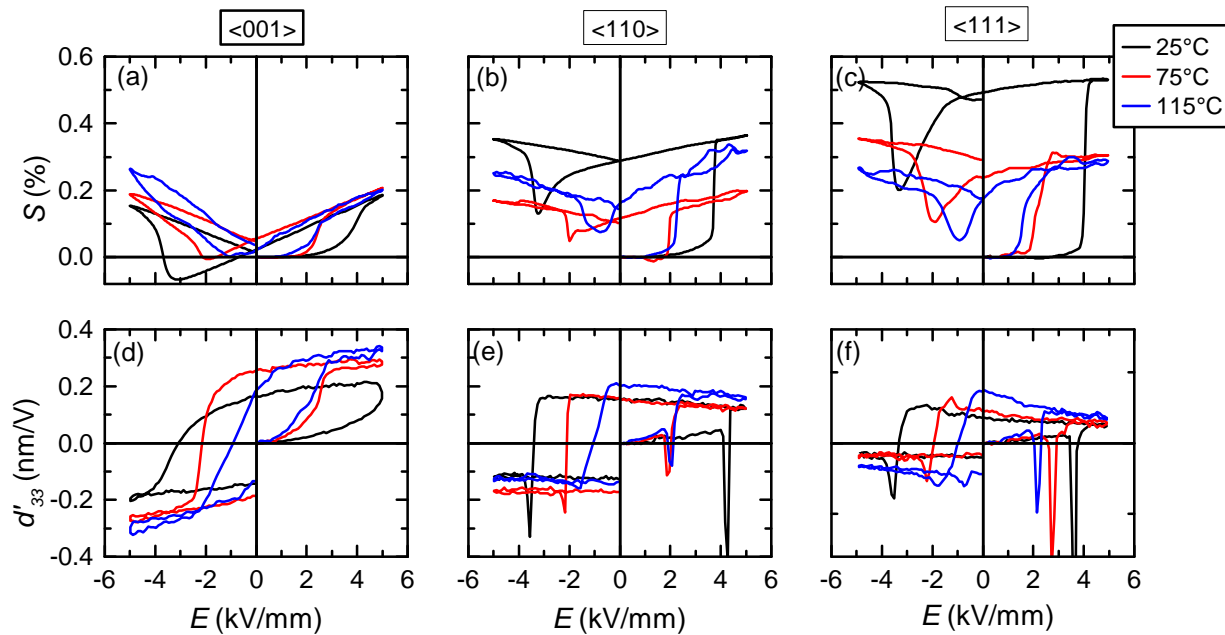


Abbildung 4.20: BNT-3,6BT: Piezoelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$.

$25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in $\langle 001 \rangle$ -Richtung.

In den Teilabbildungen 4.19 (d) - (f) ist die feldabhängige Permittivität aufgetragen. Die Permittivität in $\langle 001 \rangle$ -Richtung zeigt ein anderes Verhalten im Vergleich zu der $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf. Während in $\langle 001 \rangle$ -Richtung die Permittivität vor und nach dem ersten Zyklus ungefähr gleich groß ist, wird sie in der $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe deutlich kleiner. Weiterhin ist die Permittivität in $\langle 001 \rangle$ -Richtung nur schwach feldabhängig. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind je zwei Maxima mit sprunghafter Permittivitätsänderung bei ca. $\pm 4 \text{ kV/mm}$ ausgeprägt.

Die Dehnungskurven bei Raumtemperatur (Abbildungen 4.20 (a) - (c)) zeigen wie die Polarisationskurven das erwartete ferroelektrische Verhalten. Die remanente Dehnung, sowie die Maximalwerte der Dehnung sind am kleinsten in $\langle 001 \rangle$ - und am größten in $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

Die feldabhängigen piezoelektrischen Koeffizienten (Abbildungen 4.20 (d) - (f)) verhalten sich für die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe anders als für die $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierte: während für die erstgenannte Probe $d'_{33}(E)$ nach Erreichen des Maximalfeldes mit abnehmendem Feld kleiner wird, steigt $d'_{33}(E)$ in die anderen beiden Richtungen zunächst weiter an, bis es bei ca. -3 kV/mm sprunghaft das Vorzeichen wechselt und negativ wird. Zusätzlich entsteht eine Art Unterschwinger. Anders als die Kurve in $\langle 001 \rangle$ -Richtung sind die $d'_{33}(E)$ -Kurven in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung artefaktbehaftet: Der Zacken kurz vor Erreichen der Maximalspannung wird einem Artefakt zugeschrieben. Er liegt bei den gleichen Feldstärken, bei denen der großen Sprung in der Dehnung stattfindet und kann so vermutlich im Messaufbau zu einer vorübergehenden Überlastung des Dehnungssensors führen.

BNT-3,6BT: 75 °C

Die Polarisationskurven bei 75 °C zeigen nur wenig Veränderung gegenüber denen bei Raumtemperatur (Abbildungen 4.19 (a) - (c)). Für alle drei Orientierungen gilt, dass die Kurven schmaler werden, die Polungsfelder also sinken. In der Polarisation bleiben die remanenten Werte und Maximalwerte fast unverändert. Die Permittivitätskurven (Abbildungen 4.19 (d) - (f)) ändern sich qualitativ gegenüber den Raumtemperaturmessungen nicht, nur ihre Absolutwerte sind erhöht. Die Feldabhängigkeit erhöht sich, was zu deutlicheren Maxima in den einzelnen Kurven führt. Die Maximaldehnung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Abbildung 4.20 (a)) ist mit 0,21% leicht erhöht im Gegensatz zu 0,19% bei Raumtemperatur, in den beiden anderen Richtungen nimmt sie jedoch von 0,36% auf 0,2% in $\langle 110 \rangle$ - und von 0,53% auf 0,31% in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ab. Die Temperaturerhöhung äußert sich in $d'_{33}(E)$ in $\langle 001 \rangle$ -Richtung anders als in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung (Abbildungen 4.19(d)-(f)). In der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe steigt der Maximalwert deutlich um 110 pm/V auf 290 pm/V an, während in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung die Maximal- und remanenten Werte unverändert bleiben. Wie die $P(E)$ -Kurven werden die $d'_{33}(E)$ -Kurven schmaler, d.h. die Felder bei denen $d'_{33}(E)$ das Vorzeichen wechselt, werden kleiner.

BNT-3,6BT: 115 °C

Bei 115 °C, also nahe der Übergangstemperatur, nehmen die Polungsfelder weiter ab (Abbildungen 4.19 (a) - (c)). In den Polarisationskurven in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung zeigen sich zusätzlich Wendepunkte bei Feldumkehr nach dem Polungsprozess. Die Maximal- und Remanenzpolarisationen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung werden größer als bei den zuvor gemessenen Temperaturen. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung bleiben die Maximalwerte und remanenten Werte unverändert mit der Temperatur. Die Kurven werden asymmetrischer um die x-Achse und sind leicht abgerundet, was auf steigende Leitfähigkeit hindeutet.

Die Kurvenform der Permittivität verändert sich in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung (Abbildungen 4.19 (d) und (e)). Bei tieferen Temperaturen ist je ein Maximum auf positiver und eines auf negativer Feldseite zu beobachten. Nahe der Übergangstemperatur entwickeln sich daraus eine Schulter und ein Maximum pro Feldrichtung. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung liegen die Schultern bei -1,7 kV/mm und 2,2 kV/mm, die Maxima bei 1,3 kV/mm und -0,1 kV/mm. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist diese neue Struktur ausgeprägter. Die äußeren Schultern liegen bei -1,3 kV/mm und 1,7 kV/mm und die Maxima bei -0,4 kV/mm und 1,1 kV/mm. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist wie bei den anderen Temperaturen nur je ein Maximum pro Feldrichtung zu sehen. Weiterhin ändert sich der Nullfeldwert der Permittivität in $\langle 111 \rangle$ -Richtung nicht mehr nach Durchlaufen des Messzyklus. Wie die $P(E)$ -Kurven werden die $\epsilon'_{33}(E)$ -Kurven asymmetrischer mit steigender Temperatur.

Die Dehnungskurven sind bei dieser Temperatur von schlechterer Qualität (Abbildungen 4.20 (a) - (c)). Ein klarer temperaturabhängiger Trend von S_{max} lässt sich nicht erkennen. In $\langle 001 \rangle$ - ist die Maximaldehnung im Polungszyklus in etwa genauso groß wie bei den tieferen Temperaturen. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegen die Werte der Dehnung zwischen denen von Raumtemperatur und 75 °C. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist die Maximaldehnung im Polungszyklus bei 115 °C vergleichbar mit der bei 75 °C. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist weiterhin keine Remanenz messbar, die $S(E)$ -Kurven in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung unterscheiden sich kaum noch voneinander.

Das qualitative Verhalten der $d'_{33}(E)$ -Kurven verändert sich durch Erhöhung der Temperatur nicht

(Abbildungen 4.20 (d) - (f)). Die Maximalwerte und remanenten Werte in positiver Feldrichtung werden größer und die Felder, bei denen sich das Vorzeichen von $d'_{33}(E)$ umdreht, kleiner.

BNT-3,6BT: 2. Zyklus

In Abbildung 4.21 und 4.22 sind die zweiten Messzyklen, die direkt im Anschluss an den ersten Hysteresesyklus gemessen worden sind, dargestellt. Die Polarisationskurven sind im zweiten Zyklus flacher und die Umschaltregion wird breiter. Die remanenten Werte bei 25 °C liegen nur noch zwischen 12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und 16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und bei 75 °C noch bei 11 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Erst bei 115 °C werden wieder Werte von 20-26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ erreicht. Weiter fällt auf, dass keine der Kurve geschlossen ist. Bei 25 °C und 50 °C ist die Anfangspolarisation größer als die Endpolarisation, bei 115 °C dreht sich das Verhältnis um und die Polarisation am Ende des Zyklus ist größer als am Anfang. Die im ersten Zyklus bei 115 °C beobachteten zusätzlichen Wendepunkte sind in allen drei Orientierungen im zweiten Zyklus nicht mehr zu sehen.

Die Permittivitätskurve der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe bei Raumtemperatur ist auch im zweiten Zyklus unauffällig (Abbildung 4.21 (a)). Die Kurve der $\langle 110 \rangle$ -orientierte Probe ist asymmetrisch - das Maximum im negativen Zyklus ist fast verschwunden. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist die Kurve weniger asymmetrisch und es ist pro Feldrichtung ein Maximum zu erkennen. Bei 75 °C zeigt die Permittivität in allen drei Richtungen jeweils zwei Maxima, wenn auch das Maximum im Polungszyklus größer ist, als das im Umschaltprozess. Bei 115 °C steigt der Grad der Symmetrie. In $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung bleibt die Struktur bestehend aus Schulter und Maximum im zweiten Zyklus bestehen, auch wenn sie nur noch angedeutet ist. Insgesamt sind alle im zweiten Zyklus gemessenen Kurven geschlossen, d.h., die Permittivität vor und nach dem Messzyklus ist gleich groß.

Die Dehnungskurven des zweiten Zyklus (Abbildungen 4.22 (a) - (c)) entsprechen nur noch ansatzweise den erwarteten piezoelektrischen Kurven. Bei Raumtemperatur zeigt nur die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe noch eine Schmetterlingskurve. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind die Kurven stark verkippt und der Schnittpunkt der Kurven weit auf die positive Feldseite verschoben. Die erreichten Dehnungen sind nur noch sehr klein. Bei 75 °C hat die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe im zweiten Zyklus keine negative Dehnung mehr. Die Maximalwerte sind höher als die Werte bei Raumtemperatur. Die $\langle 110 \rangle$ -orientierte Probe hat noch negative Dehnungsanteile und wird symmetrisch. Die Kurve der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe ist komplett asymmetrisch. Bei 115 °C hat die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe wie schon im Polungszyklus die höchste Dehnung. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung weisen die Dehnungskurven starke Fluktuationen auf und es lassen sich keine charakteristischen Größen ablesen.

Die $d'_{33}(E)$ -Kurven in $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Abbildung 4.22 (d)) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten im Vergleich zum ersten Hysteresesyklus. Nach Erreichen des Maximalfeldes nehmen die Werte mit sinkendem Feld ab, $d'_{33,max}$ steigt ausgehend von 25 °C, über 75 °C bis 115 °C an. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind keine Anomalien mehr vorhanden. Auffällig ist, dass die Kurven in $\langle 110 \rangle$ -Richtung bei 25 °C und 75 °C fast ausschließlich aus negativen d'_{33} Werten bestehen.

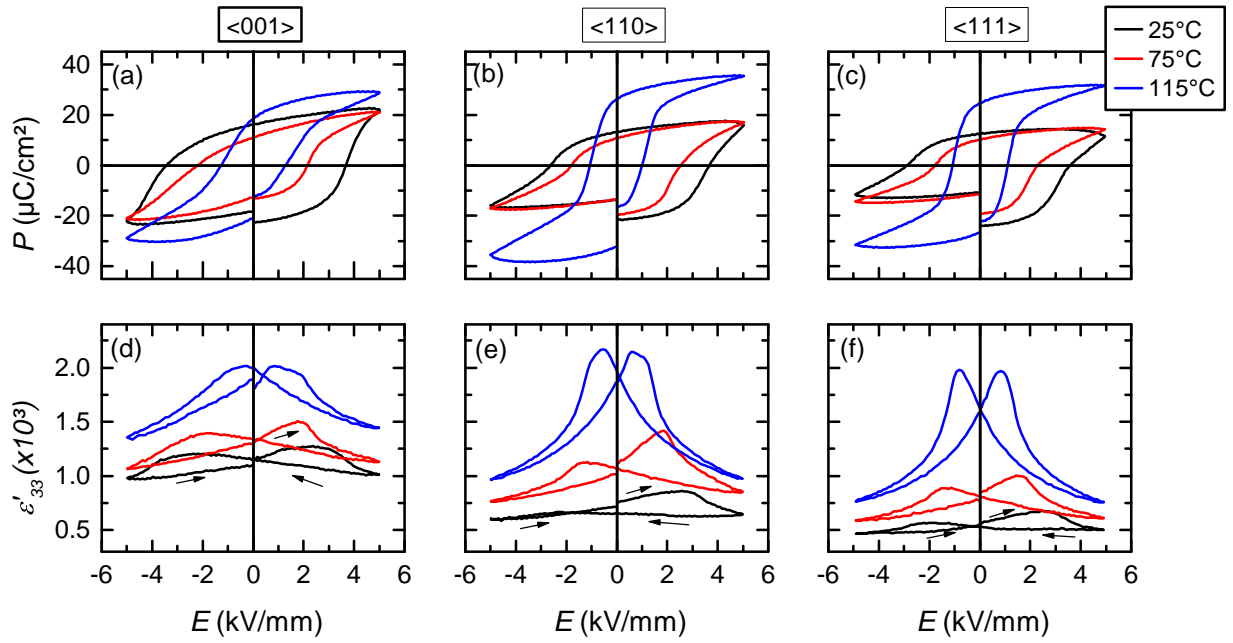


Abbildung 4.21: BNT-3,6BT: Ferroelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$.

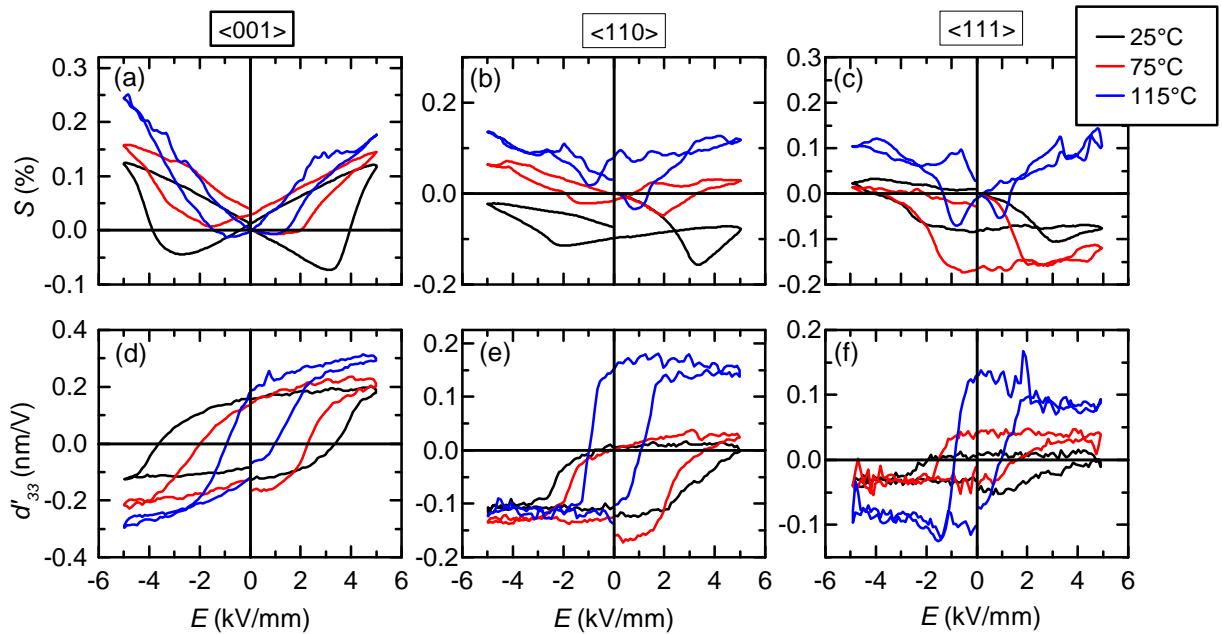


Abbildung 4.22: BNT-3,6BT: Piezoelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$.

4.4.2 BNT-5,8BT: Groß- und Kleinsignal

Die Übergangstemperatur T_{F-R} in BNT-5,8BT liegt gemäß Abschnitt 4.3.1 zwischen 80 °C und 84 °C. Die ferro- und piezoelektrischen Messungen wurden bei 25 °C, 50 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C und 120 °C durchgeführt. Als Feldstärke wurde 3 kV/mm gewählt. Es erscheint ein wenig niedrig bei einem Vergleich mit den ermittelten Polungsfeldstärken in Kapitel 4.2, aber da sich die Zusammensetzung um 6% BT zuvor als sehr fragil gezeigt hatte, ist ein niedriges Feld ein Kompromiss, um die Durchführbarkeit der Messungen an einer einzelnen Probe zu gewährleisten. In den Abbildungen 4.23 und 4.24 sind die ferroelektrischen sowie piezoelektrischen Daten aus dem Polungszyklus exemplarisch für 25 °C, 50 °C und 85 °C dargestellt.

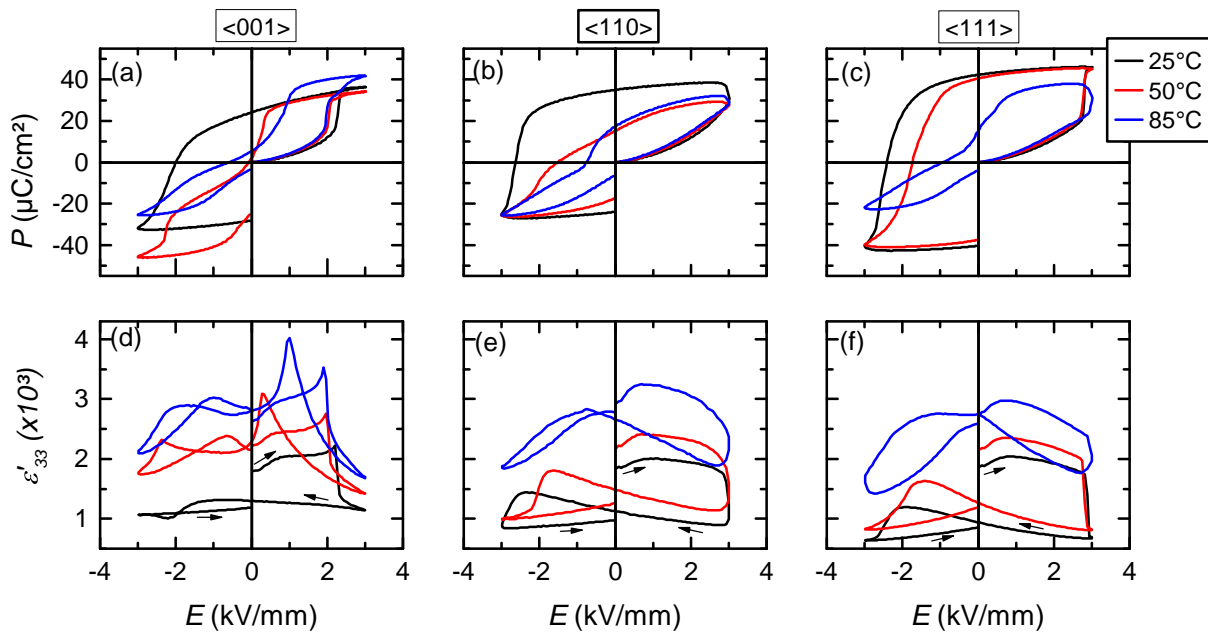


Abbildung 4.23: BNT-5,8BT: Ferroelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$.

BNT-5,8BT: 25 °C

Die Polarisationskurven bei Raumtemperatur (Abbildungen 4.23 (a) -(c)) decken sich mit den Erwartungen, die aus Kapitel 4.2 resultieren. In <110>-Richtung wird jedoch erst im Umschaltprozess bei negativem Maximalfeld eine Sättigung der Polarisation erreicht und nicht schon bei positivem Maximalfeld. Die remanenten Werte sind qualitativ vergleichbar mit den gefundenen Werten aus Kapitel 4.2, Tabelle 4.5, wenn auch die zuvor gemessenen Werte ein wenig höher sind. Dies lässt sich auf das höhere Maximalfeld, mit dem in Kapitel 4.2 gemessen wurde, zurückführen.

Die Permittivitätskurven (Abbildungen 4.23 (d) - (f)) weisen eine starke Richtungsabhängigkeit auf. Während die <001>-orientierte Probe ein abweichendes Verhalten zu den Proben der Zusammensetzung mit $x = 0,036$ zeigt, verhalten sich die <110>- und <111>-orientierten Proben ähnlich zu BNT-3,6BT. Im Polungszyklus durchläuft die Permittivität in <001>-Richtung ein scharfes Maximum bei $E = 2,2$ kV/mm und fällt dann fast auf ihren Minimalwert ab. Bei negativen Feld-

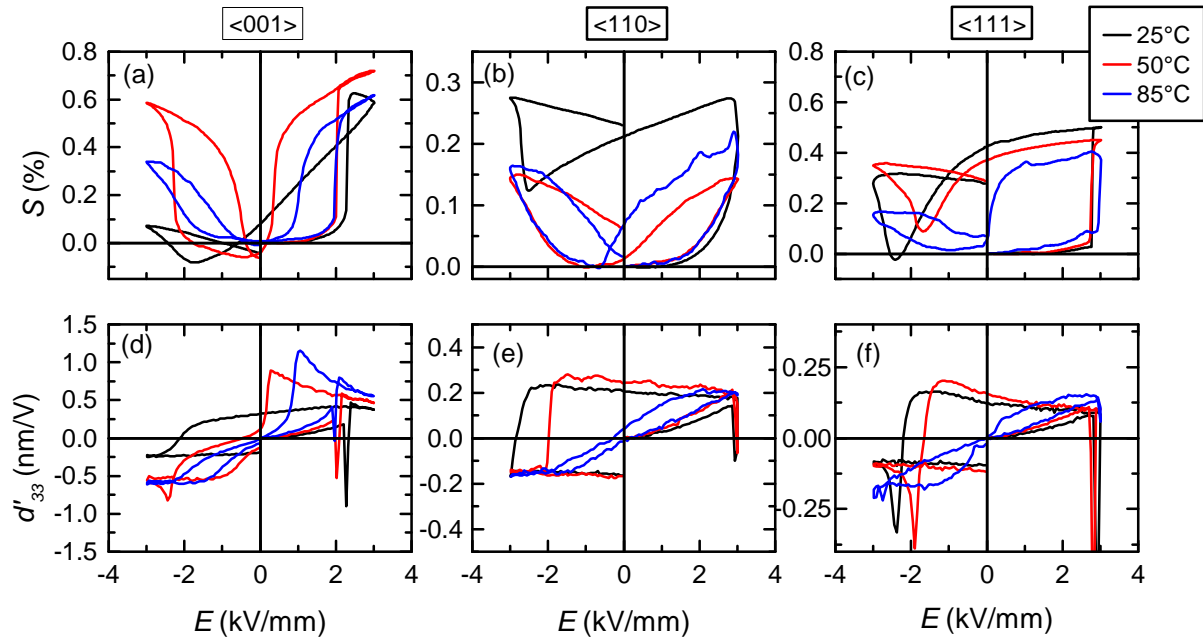


Abbildung 4.24: BNT-5,8BT: Piezoelektrische Größen im ersten Hystereszyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$.

stärken, kurz vor Erreichen des Minimalfeldes, entsteht eine Art Unterschwinger. Alle Proben von BNT-5,8BT haben bei Raumtemperatur vor dem Polen eine größere Permittivität als nach dem Polen.

Die Dehnungskurven bei Raumtemperatur (Abbildungen 4.24 (a)-(c)) sind, wie die Polarisationskurven, schon in Kapitel 4.2 detailliert besprochen worden. Aufgrund des kleineren Maximalfeldes unterscheiden sich jedoch die absoluten Zahlenwerte.

Die $d'_{33}(E)$ -Kurven (Abbildungen 4.24 (d) - (f)) sind wie in BNT-3,6BT artefaktbehaftet und weisen im Polungszyklus ein scharfes Maximum kurz vor Erreichen des Maximalfeldes auf. Der qualitative Verlauf bei Raumtemperatur ähnelt sich in den beiden Zusammensetzungen aber. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung sinkt d'_{33} mit abnehmendem Feld, in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung steigt d'_{33} wie in BNT-3,6BT an. In der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe tritt in negativer Feldrichtung zudem ein Unterschwinger bei $E = -2,4$ kV/mm auf.

BNT-5,8BT: 50 °C

Bei 50 °C, also ca. 30 °C unterhalb der Übergangstemperatur, sind in den Polarisationskurven (Abbildungen 4.23 (a) - (c)) große Unterschiede zu den Messungen bei Raumtemperatur zu beobachten. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist die Polarisationskurve eingeschnürt. Nach Durchlaufen des positiven Feldzyklus ist keine remanente Polarisation messbar, während die Remanenz nach negativem Maximalfeld $-25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ beträgt. Der Maximalwert im Polungszyklus entspricht dem bei Raumtemperatur, der Maximalwert in negativer Richtung ist mit $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ deutlich größer. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung gibt es keinen sichtbaren Unterschied zwischen Raumtemperatur und 50 °C im Polungszyklus, erst bei negativen Feldern wird die Kurve schmaler und der Nulldurchgang der Polarisation erfolgt bei kleinerer Feldstärke.

Die Permittivität (Abbildungen 4.23 (d) - (f)) wird in allen Richtungen wie zu erwarten mit steigender Temperatur größer. Die Differenz zwischen der ungepolten Probe bei Nullfeld und der Probe nach dem ersten Hysteresesyklus ist in $\langle 001 \rangle$ -Richtung kaum noch vorhanden, während in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung noch eine Differenz von mehreren Hundert besteht. In der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe entwickeln sich zudem neue Maxima. Zusätzlich zu dem bei Raumtemperatur schon vorhandenem scharfen Maximum bei $E \approx 2$ kV/mm erscheinen zwei weitere bei Reduktion des Feldes bei $E = 0,3$ kV/mm und $E = -2,3$ kV/mm. Wird das Feld nach Erreichen des maximalen negativen Feldes wieder erhöht, tritt noch ein weiteres Maximum auf. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist solch eine Struktur nicht zu erkennen.

Das Dehnungsverhalten in $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Abbildung 4.24 (a)) ändert sich grundlegend bei Erhöhung der Temperatur auf 50°C . Es wird eine Maximaldehnung von $0,7\%$ erreicht, es gibt fast keine Remanenz, keinen negativen Anteil in der Dehnung und die Kurve wird nahezu symmetrisch. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung geht die maximale Dehnung von $0,2\%$ auf $0,14\%$ zurück, in der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe verändern sich Maximal- und Remanenzwerte nur geringfügig, wie es auch schon in $P(E)$ beobachtet wurde.

In $d'_{33}(E)$ (Abbildungen 4.24 (d) - (f)) ist die Entwicklung mit der Temperatur ebenfalls stark richtungsabhängig. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung verändert sich die Steigung beim Rückgang vom positiven Maximalfeld zum Nullfeld. $d'_{33}(E)$ wird größer, anstatt wie bei Raumtemperatur kleiner zu werden und die Kurve ist bei Nullfeld eingeschnürt. Zusätzlich entsteht ein scharfes Maximum bei $E = 0,27$ kV/mm nach Durchlaufen des Polungszyklus. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind keine qualitativen Veränderungen im Verhalten von $d'_{33}(E)$ zu beobachten.

BNT-5,8BT: 85°C

Nahe der Übergangstemperatur bei 85°C sind die $P(E)$ -Kurven in allen drei Orientierungen eingeschnürt und asymmetrisch (Abbildungen 4.23 (a) - (c)): Die Kurven sind im negativen Teil des Zyklus schmaler als im positiven Teil. Die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe wird noch bis zur Sättigung gepolt, die maximale Polarisierung in positive Richtung ist mit $42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ größer als bei den tieferen Temperaturen. Die Polarisierung in den $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Proben erreicht im Polungszyklus keine Sättigung mehr und zwischen Nullfeld und negativem Maximum besteht fast ein linearer Zusammenhang zwischen P und E . In $\langle 110 \rangle$ -Richtung unterscheiden sich die Messungen bei 50°C und bei 85°C im Polungszyklus nicht.

Die Permittivität (Abbildungen 4.23 (d)-(f)) ändert sich bei Erhöhung der Temperatur vor allem in der Größe der Werte. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung bleibt die Struktur mit den verschiedenen Maxima bestehen.

Die Dehnung sinkt bei dieser Temperatur in allen gemessenen Richtungen (Abbildungen 4.24 (a) - (c)). Die Asymmetrie bleibt am deutlichsten in $\langle 111 \rangle$ -Richtung erhalten.

$d'_{33}(E)$ bleibt in der $\langle 001 \rangle$ -Richtung qualitativ gleich (Abbildung 4.24 (d)). Das Maximum bei Rücknahme des Feldes verschiebt sich zu höheren Feldern und die Remanenz ist Null. Die Absolutwerte in positiver Feldrichtung werden maximal. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind die Kurven sehr schmal mit fast linearem Verlauf zu sehen. Die Werte unter Maximalfeld sind für die $\langle 110 \rangle$ -orientierte Probe bei allen Temperaturen gleich. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist der Wert bei 85°C

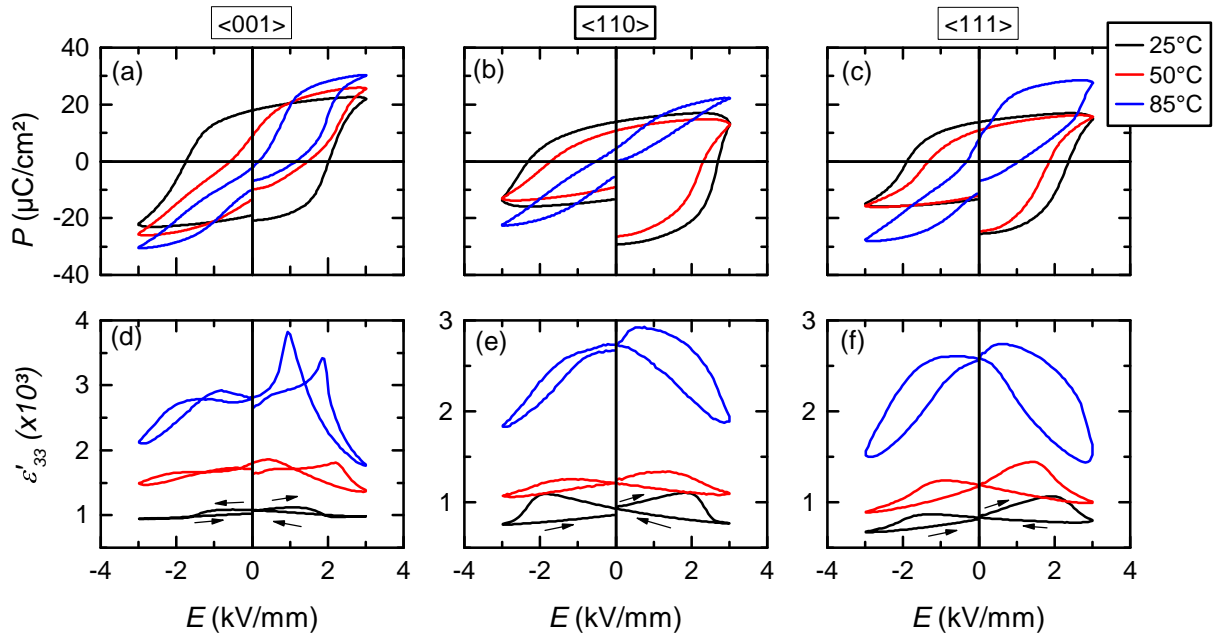


Abbildung 4.25: BNT-5,8BT: Ferroelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$.

am größten.

BNT-5,8BT: 2. Zyklus

In den Abbildungen 4.25 und 4.26 sind die zweiten Hysteresesyklen, die direkt im Anschluss an den Polungszyklus gemessen wurden, dargestellt. Bei Raumtemperatur zeigt die Polarisationshysterese der <001>-orientierten Probe typisch ferroelektrisches Verhalten (Abbildung 4.25 (a)). Die Polarisationskurven der <110>- und <111>- orientierten Proben zeigen das gleiche Phänomen wie die entsprechenden Proben im zweiten Zyklus der BNT-3,6BT Zusammensetzung: Anfangs- und Endwert der Polarisation weichen sehr stark voneinander ab und die Kurven sind nicht geschlossen. Erst bei 85 °C lassen sich fast geschlossene Kurven messen. Die Permittivitätskurve in <001>-Richtung (Abbildung 4.25 (a)) ist im zweiten Zyklus symmetrisch und hat bei positivem Feld wie bei negativem einen Unterschwinger. Wie schon im ersten Zyklus ist auch im zweiten Zyklus bei erhöhten Temperaturen in <001>-Richtung eine Struktur, bestehend aus mehreren Maxima, vorhanden. Die Proben in <110>- und <111>-Richtung verhalten sich normal ferroelektrisch. Insgesamt gilt für alle Permittivitätskurven, dass sie unabhängig von Temperatur oder Probenorientierung, geschlossen sind. Die Dehnungskurven (Abbildungen 4.26 (a) - (c)) sind vor allem in <110>- und <111>-Richtung gleichfalls wie in BNT-3,6BT asymmetrisch. In <001>- und <111>-orientierten Proben werden bei höheren Temperaturen jedoch große Dehnungen von bis zu 0,5% erreicht, ohne dabei signifikante Remanenz zu haben. Der piezoelektrische Koeffizient (Abbildungen 4.26 (d) - (f)) bleibt im Vergleich zum ersten Zyklus nur in <001>-Richtung groß, in die anderen beiden Richtungen wird er drastisch kleiner.

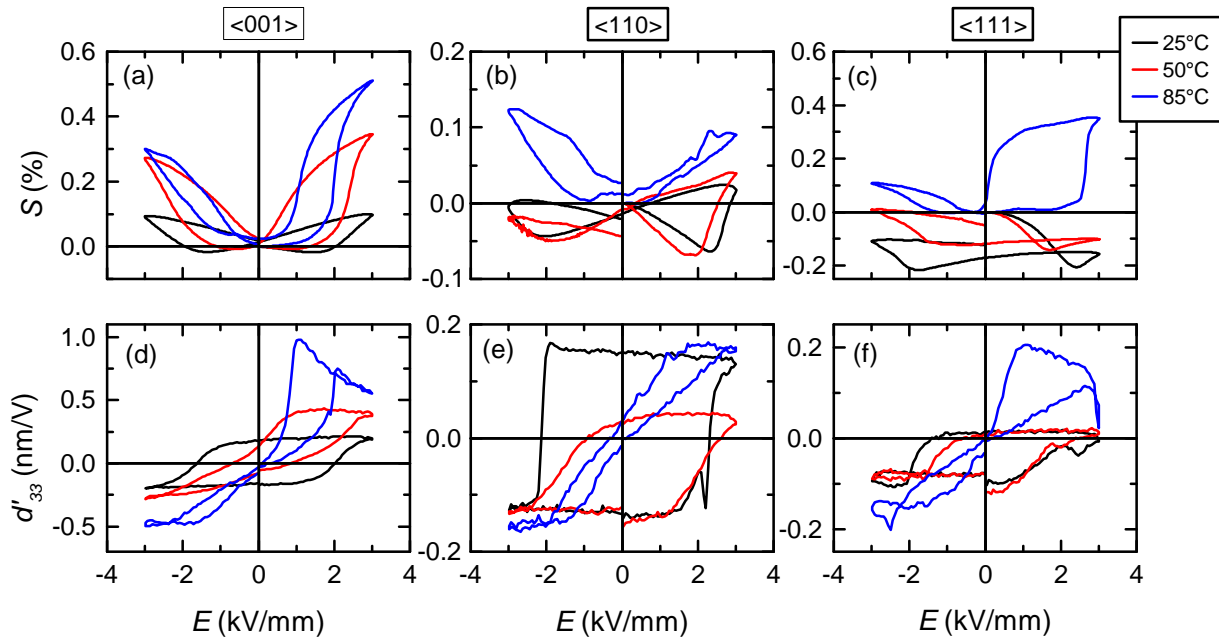


Abbildung 4.26: BNT-5,8BT: Piezoelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$.

4.4.3 BNT-6,3BT: Groß- und Kleinsignal

Die Übergangstemperatur in BNT-6,3BT erweist sich als stark richtungsabhängig, vor allem in <110>-Richtung zeigt sich das mit 56 °C gegenüber ≈ 75 °C (Tabelle 4.6). Um nicht zu viele Parameter zu variieren, wurden dennoch für alle drei Richtungen die gleichen Temperaturschritte gewählt. Gemessen wurde bei 25 °C, 50 °C, 70 °C, 75 °C, 80 °C, 90 °C und 120 °C mit einem Feld von $E = 3,5$ kV/mm. In den Abbildungen 4.27 und 4.28 sind exemplarisch die Daten für 25 °C, 50 °C und 80 °C dargestellt.

BNT-6,3BT: 25 °C

Die Polungskurven der Polarisation (Abbildungen 4.27 (a) - (c)) zeigen für alle drei Orientierungen gewöhnliches ferroelektrisches Verhalten. Bei Umkehr der Feldrichtung in negative Richtung sind in <001>- sowie <110>-Richtung mehr als nur ein Wendepunkt zu erkennen. Die Polungsfelder betragen 2,2 kV/mm für die <001>-Richtung, 2,6 kV/mm und 2,8 kV/mm für die <110>-Richtung und 3,3 kV/mm für die <111>-Richtung. In <110>-Richtung werden zwei Polarisationsfelder abgelesen, wie später erklärt wird. Die remanente Polarisation ist mit $31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in <110>-Richtung am kleinsten, gefolgt von $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in <001>-Richtung und maximal mit $46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in <111>-Richtung. Die maximale Polarisation hingegen ist für die <001>- und <111>-orientierte Probe mit $47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ im Rahmen der Fehler gleich groß, die in <110>-Richtung mit $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ am niedrigsten.

Die Permittivität in BNT-6,3BT ist wie zuvor in BNT-5,8BT stark richtungsabhängig (Abbildung 4.27 (d)-(f)). Ausschließlich in <001>-Richtung entwickelt sich im Polungszyklus ein scharfes Maximum bei ca. $E = 2$ kV/mm. In den anderen beiden Richtungen lassen sich keine Maxima erkennen. Im Umschaltprozess sind es zwei Maxima in <001>-Richtung bei $E = -0,5$ kV/mm

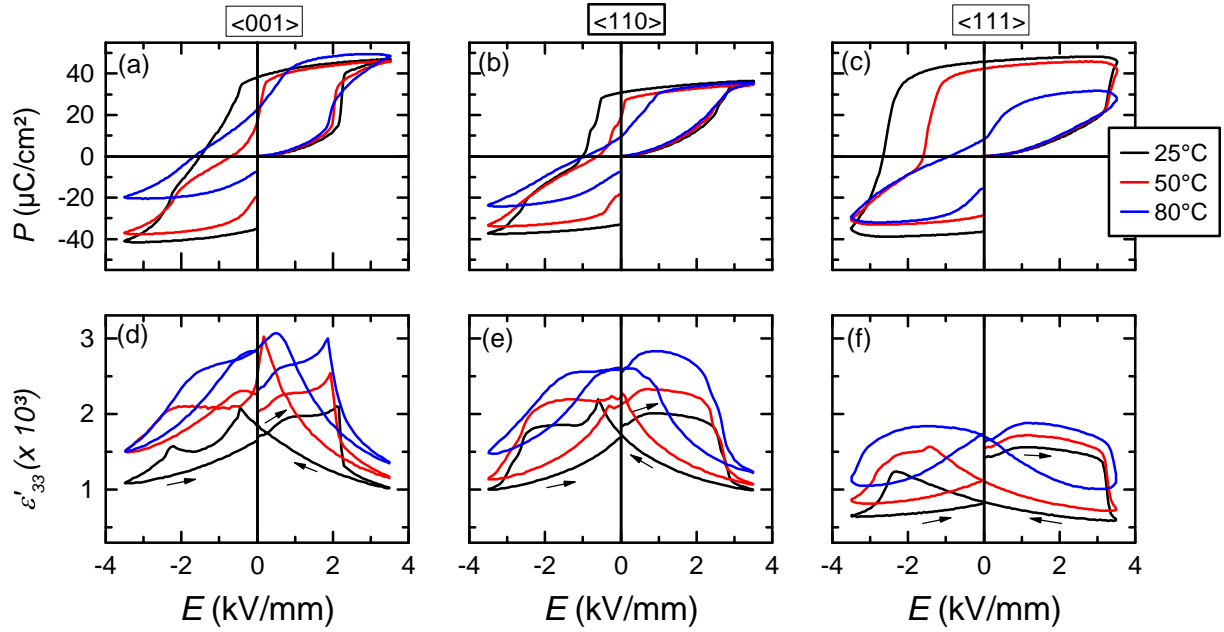


Abbildung 4.27: BNT-6,3BT: Ferroelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\varepsilon'_{33}(E)$.

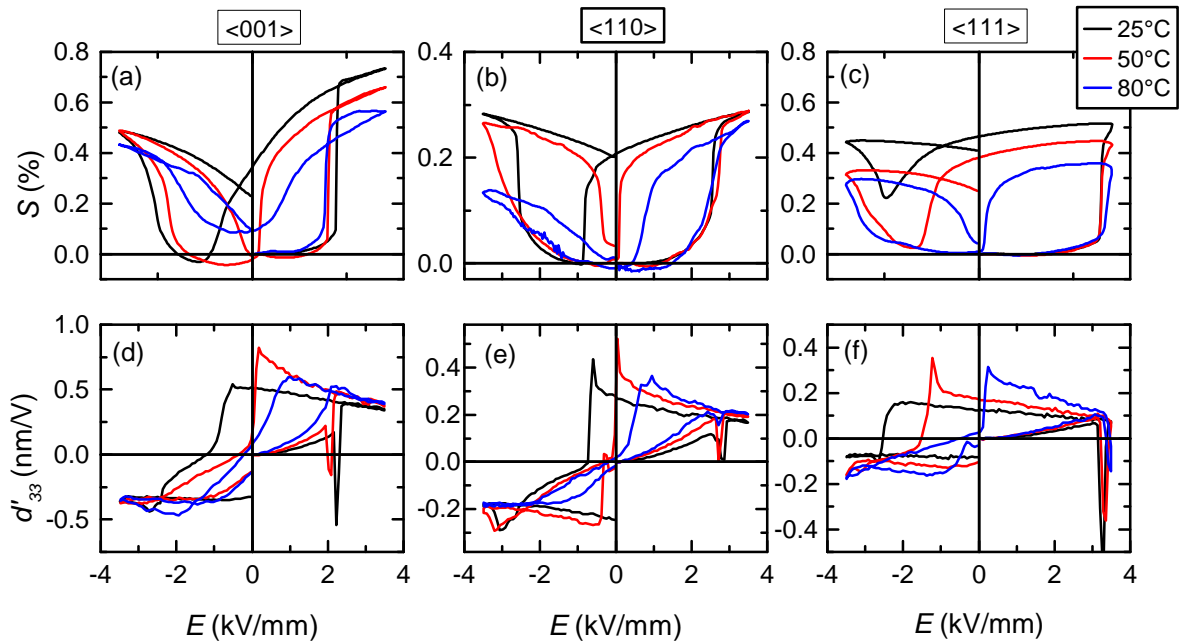


Abbildung 4.28: BNT-6,3BT: Piezoelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$.

und $E = -2,3 \text{ kV}/\text{mm}$. In <110>-Richtung sind diese nun auch zu erkennen, wenn auch weniger deutlich ausgeprägt. In <111>-Richtung sind solche Strukturen nicht zu erkennen.

Insgesamt betrachtet entsprechen die gemessenen Dehnungskurven (Abbildungen 4.28 (a)- (c)) den Erwartungen für Ferroelektrika. Die Dehnung ist in <001>-Richtung mit 0,73% am größten, aber zugleich gibt es eine Remanenz von 0,34%. Ähnlich wie in der <001>-orientierten Probe von

BNT-5,8BT existiert im Polungszyklus ein Überschwinger bei 2,2 kV/mm. Die Dehnungskurve in $\langle 110 \rangle$ -Richtung hat im Vergleich zu den anderen beiden Richtungen die kleinste maximale Dehnung mit 0,29%, sowie kleinste Remanenz von 0,2%. Die maximale Dehnung in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist mit 0,52% größer als in $\langle 110 \rangle$ - aber kleiner als in $\langle 001 \rangle$ -Richtung, die Remanenz ist jedoch in diese Richtung mit 0,47% am größten, was die nutzbare Dehnung stark einschränkt.

Bei Raumtemperatur zeigen alle $d'_{33}(E)$ -Kurven (Abbildungen 4.28 (d) - (f)) den Zacken beim Polungsfeld, wie die Proben der BNT-5,8BT Zusammensetzung. Anders als in den anderen Zusammensetzungen nimmt $d'_{33}(E)$ in allen drei Orientierungen mit abnehmenden Feld nach Erreichen des positiven Maximalfeldes zu. Die Kurven in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung sind eingeschnürt und durchlaufen ein scharfes Maximum im Umschaltprozess. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist dies bei Raumtemperatur nicht zu beobachten.

BNT-6,3BT: 50 °C

Wird die Temperatur auf 50 °C erhöht, fangen die Polarisationskurven an, einzuschnüren. Der Polungsverlauf an sich bleibt aber fast unverändert (Abbildungen 4.27 (a) - (c)). Sehr ausgeprägt ist die Einschnürung in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die Remanenz nimmt in beiden Richtungen merklich ab. In den $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe existieren wie bei Raumtemperatur die zusätzlichen Wendepunkte.

In der Permittivität lassen sich in allen drei Orientierungen mehrere Maxima erkennen. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist der Kurvenverlauf der gleiche wie der der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe in BNT-5,8BT: Neben den Maxima im positiven Feldbereich gibt es zwei Schultern im negativen. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung verschiebt sich das Maximum zu ganz kleinen positiven Feldern hin und ist nicht mehr ganz so deutlich zu sehen. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung erscheint ein Maximum bei $E = -1,5$ kV/mm.

Die Dehnung in der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe zeigt bei 50 °C keine Remanenz mehr, es wird aber noch eine Maximaldehnung von 0,66% erreicht, was zu einer hohen nutzbaren Dehnung führt. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung sinkt die Remanenz ebenfalls auf Null, die Maximaldehnung bleibt aber unverändert bei 0,29%.

In den $d'_{33}(E)$ -Kurven ist der Artefakt-Zacken im Polungszyklus weiterhin vorhanden. Zusätzlich zu $d'_{33}(E)$ der $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe durchläuft auch die $\langle 111 \rangle$ -orientierte Probe ein scharfes Maximum im Umschaltprozess. Die Einschnürung in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung wird mit steigender Temperatur ausgeprägter und setzt in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ein.

BNT-6,3BT: 80 °C

Bei Temperaturen nahe der Depolarisationstemperatur ist die Polarisationskurve nur noch in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung gesättigt. Die Maximalpolarisationen sind vergleichbar mit denen bei niedrigeren Temperaturen. Wie in BNT-5,8BT sind die Kurven im Umschaltprozess nur noch sehr schmal. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist die Kurve während des ganzen Zyklus schmal und die Maximalpolarisation sinkt um fast 50% durch die Temperaturerhöhung. In der Permittivität bleibt die durch Maxima geprägte Struktur in der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe vorhanden, in der $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe ist sie nicht mehr zu beobachten. Die Dehnung nimmt in allen drei Richtungen ab. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist weiterhin der Überschwinger sehr deutlich zu sehen, der Maximalwert

beträgt noch 0,56%, jedoch steigt die Remanenz von fast Null wieder auf 0,09% an. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung beträgt die Maximaldehnung noch 0,27%. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist die Remanenz sehr gering und der Maximalwert beträgt 0,34%. Die $d'_{33}(E)$ -Kurven in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung haben keine scharfen Maxima und Zacken mehr, nur in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bleibt dieses Verhalten noch bestehen.

BNT-6,3BT: 2. Zyklus

In den Abbildungen 4.29 und 4.30 sind die Folgezyklen für Groß- und Kleinsignal dargestellt. Die Polarisierung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Abbildung 4.29 (a)) hat nur noch eine flache Steigung und Maximal- und Remanenzwerte sinken um fast 50% im Vergleich zum ersten Zyklus. Die Hysterese der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe hat im zweiten Zyklus zusätzliche Wendepunkte auf positiver wie negativer Feldseite. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist die Polarisationshysterese, wie in BNT-5,8BT beobachtet, nicht geschlossen. Bei höheren Temperaturen werden die Hysteresen schmal. In der $\langle 001 \rangle$ - und der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe wird die Polarisierung mit steigender Temperatur größer, in $\langle 110 \rangle$ -Richtung hingegen kleiner. Die Permittivität der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe weist bei Raumtemperatur die im ersten Zyklus beobachtete Struktur aus Maxima noch leicht auf, bei 50 °C ist sie wieder deutlich und bei 80 °C nur noch in abgeschwächter Form zu erkennen. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung sind bei Raumtemperatur symmetrisch zwei Maxima im positiven sowie im negativen Feldbereich vorhanden. Bei 50 °C verbleibt ausschließlich ein Maximum auf negativer Feldseite, welcher bei 80 °C ebenfalls nicht mehr existiert. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung existiert bei allen Temperaturen kein zusätzliches Maximum. Die Dehnungskurven (Abbildungen 4.30 (a) - (c)) sind bei Raumtemperatur in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung asymmetrisch. Bei höheren Temperaturen steigt die Symmetrie in allen Orientierungen und der negative Anteil in der Dehnung verschwindet. Die $d'_{33}(E)$ -Kurven in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung zeigen keine scharfen Maxima mehr. Nur in der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe bleiben Maxima und Zacken wie in $\epsilon'_{33}(E)$ noch sichtbar.

Zusammenfassung Messergebnisse Groß- und Kleinsignalmessung

In allen gemessenen Größen ist eine Richtungsabhängigkeit zu sehen, die auch mit steigender Temperatur noch erhalten bleibt. In BNT-3,6BT entwickeln sich nahe T_{F-R} in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung zusätzliche Wendepunkte in der Polarisierung sowie weitere Maxima in der Permittivität. In $d'_{33}(E)$ äußert sich die Richtungsabhängigkeit nicht ausschließlich in verschiedenen Absolutwerten, sondern auch in der Steigung von $d'_{33}(E)$ bei Rücknahme des Feldes nach Erreichen des Maximalfeldes. Während in $\langle 001 \rangle$ -Richtung die Steigung positiv ist, ist sie in die anderen beiden Richtungen negativ. Dieses Verhalten bleibt auch bei hohen Temperaturen bestehen.

In BNT-5,8BT fällt vor allem die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe auf. $\epsilon'_{33}(E)$ sowie $d'_{33}(E)$ entwickeln scharfe Maxima und $d'_{33}(E)$ schnürt bei erhöhten Temperaturen ein. Bei 50 °C zeigt die Dehnung in diese Richtung keine Remanenz mehr, bei gleichzeitiger Maximaldehnung von 0,72%, was in einem hohen d_{33}^* resultiert. Neben den Dehnungswerten sind auch die d'_{33} -Werte in $\langle 001 \rangle$ -Richtung dominierend.

In BNT-6,3BT sind zusätzliche Wendepunkte und Maxima nicht nur in $\langle 001 \rangle$ -Richtung, son-

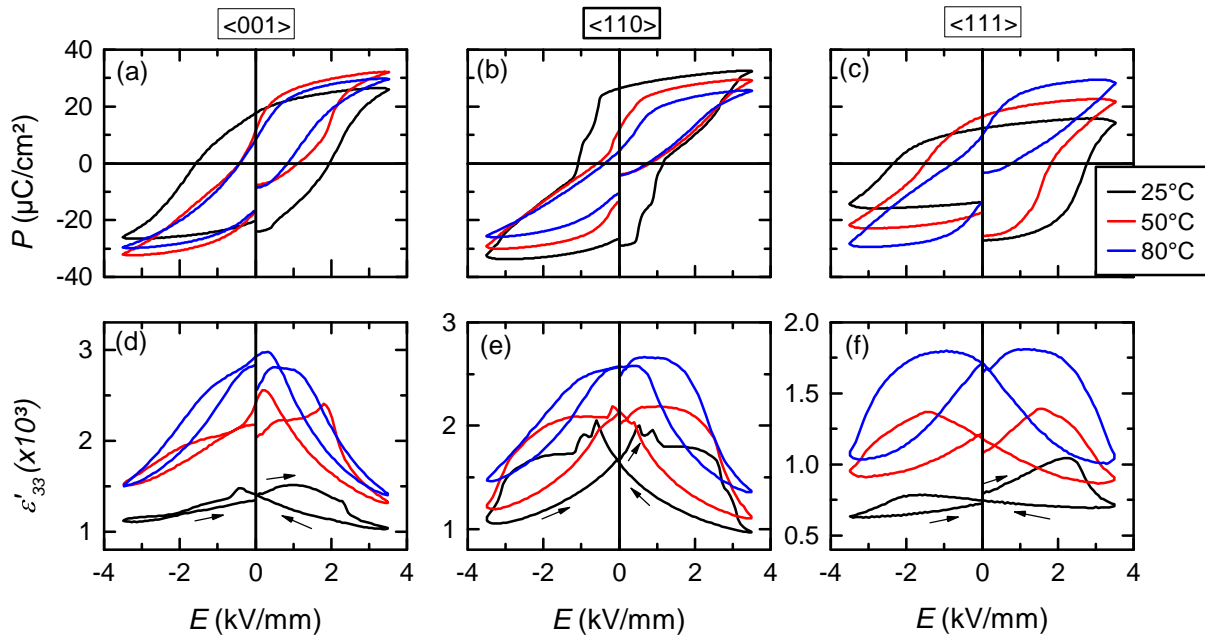


Abbildung 4.29: BNT-6,3BT: Ferroelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$.

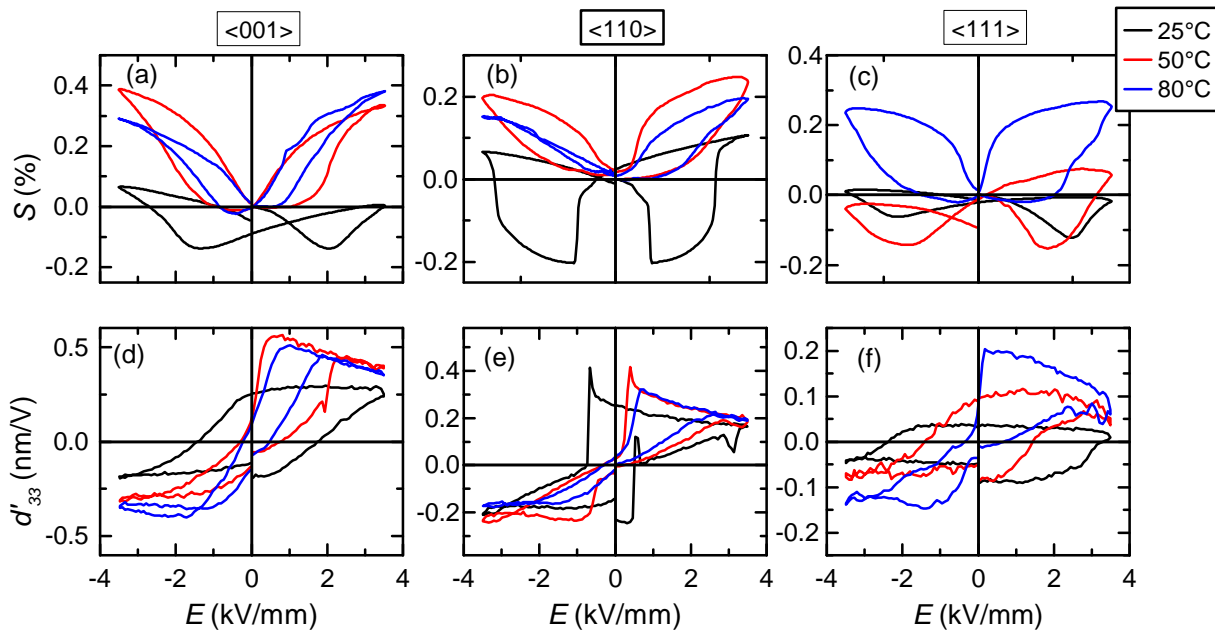


Abbildung 4.30: BNT-6,3BT: Piezoelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$.

dern auch in $\langle 110 \rangle$ -Richtung zu finden. Bei 50°C ist dieses Verhalten sogar in $\langle 111 \rangle$ -Richtung in $\epsilon'_{33}(E)$ angedeutet. Bei hohen Temperaturen sind die Maxima in $\epsilon'_{33}(E)$ nur noch in $\langle 001 \rangle$ -Richtung vorhanden. Bei 50°C ist in $\langle 001 \rangle$ -Richtung wie in BNT-5,8BT eine sehr hohe Dehnung von 0,66% ohne Remanenz vorhanden. Die $d'_{33}(E)$ Kurven sind für alle Richtungen ähnlich zueinander. Die Steigung bei Rücknahme des Feldes im Polungszyklus ist negativ, und die Kurven zeigen in allen Richtungen ein scharfes Maximum im Umschaltprozess.

4.4.4 Temperaturabhängigkeit des Polungsfeldes

Wie in Kapitel 3.8 beschrieben, lassen sich die Polungsfelder beim ersten Maximum der Strom-Feld Kurve ablesen. In Abbildung 4.31 sind exemplarisch drei solcher feldabhängiger Stromkurven der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe mit $x = 0,058$ bei 25°C (a), 75°C (b) und 120°C (c) dargestellt. Das erste Maximum bei positiven Feldern gehört zu dem Übergang vom nicht-ergodischen Relaxor zu einem Ferroelektikum, das Maximum, das bei negativen Feldern auftritt, markiert den Umschaltprozess und wird durch einfaches ferroelektrisches Schalten hervorgerufen. In Teilabbildung (b) erkennt man im Polungszyklus anstatt von nur einem Maximum zwei Maxima, welchen zwei unterschiedliche Polungsfelder zugeordnet werden. Dieses Phänomen ist ausschließlich bei den Zusammensetzungen nahe der MPG zu beobachten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der Ursprung in den koexistierenden unterschiedlichen Phasen liegt. Die rhomboedrischen und tetragonalen Phasen könnten unterschiedliche Polungsfeldstärken haben. In der Literatur ist das bisher nicht beschrieben. Bei Untersuchungen an Polykristallen, wie beispielsweise PLZT [29] oder BNT-100xBT [169], in denen E - T -Phasendiagramme aufgestellt werden, tritt dieses Verhalten nicht auf. Die Stromkurve in Teilabbildung (c) zeigt kein deutliches Maximum. Das Polungsfeld ist offenbar größer als die angelegte Feldstärke. In Abbildung 4.32 sind die aus den Polarisationskurven ermittelten Polungsfelder dargestellt. Die vertikalen Linien entsprechen der in Abschnitt 4.3.6 ermittelten Depolarisationstemperatur T_d . Da für BNT-3,6BT T_d von der Probenorientierung abhängt, sind hier die Werte von T_d für die jeweilige Orientierung farblich gekennzeichnet eingezeichnet. In Teilabbildung 4.32 (c) für BNT-6,3BT befinden sich zwei Linien für T_d der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe, welche den Beginn und das Ende des Depolarisationsintervalles markieren.

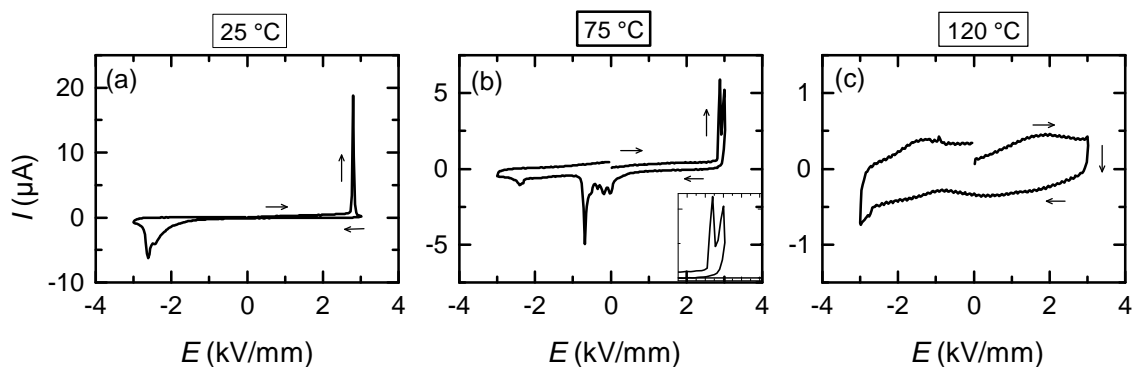


Abbildung 4.31: Exemplarische Stromkurven für $\langle 111 \rangle$ -orientiertes BNT-5,8BT, bei (a) 25°C mit einem Polungsfeld, (b) 75°C mit zwei Polungsfeldern und (c) 120°C ohne eindeutiges Polungsfeld.

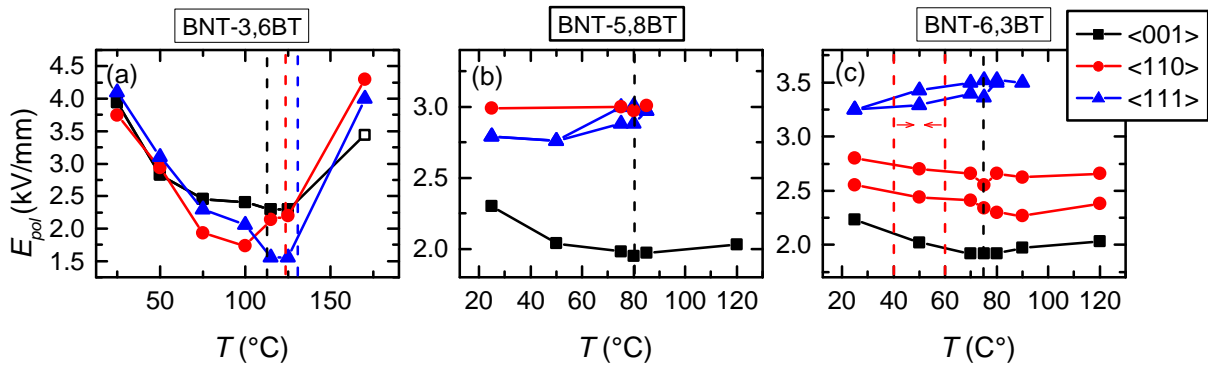


Abbildung 4.32: Polungsfelder für $x = 0,036$; $0,058$; $0,063$. Die vertikalen Linien entsprechen den Depolarisationstemperaturen.

In BNT-3,6BT sind die in Abschnitt 4.4.1 ermittelten Polungsfelder $3,9 \text{ kV/mm}$ für die $\langle 001 \rangle$ -, $3,7 \text{ kV/mm}$ für die $\langle 110 \rangle$ - und $4,1 \text{ kV/mm}$ für die $\langle 111 \rangle$ -orientierte Probe. Im Vergleich zu Kapitel 4.2 weichen die Ergebnisse nicht nur in den Absolutwerten voneinander ab, sondern zeigen sogar einen anderen richtungsabhängigen Trend: Bei dem ersten Probensatz war das Polungsfeld am kleinsten in $\langle 111 \rangle$ -Richtung, nun ist es in diese Richtung am größten. Das passt nicht zu der Vorstellung eines rhomboedrischen Systems, gemäß welcher das Polungsfeld in die rhomboedrische $\langle 111 \rangle$ -Richtung am kleinsten sein müsste. Denkbar ist, dass Defekte und Verunreinigungen das System am Schalten hindern. Die Polungsfelder werden mit steigender Temperatur zunächst kleiner und in BNT-3,6BT entwickelt sich eine U-förmige Kurve, wie sie aus den Polykristallen ähnlicher Zusammensetzung bekannt ist [167]. Nahe T_d sind die benötigten Feldstärken am niedrigsten und bei hohen Temperaturen steigen sie stark an.

In BNT-5,8BT ist das Polungsfeld für die tetragonale $\langle 001 \rangle$ -Richtung für alle Temperaturen deutlich am kleinsten, was auf vorhandene tetragonale Symmetrie hindeutet. Unterhalb von T_d sind die Polungsfelder in $\langle 111 \rangle$ -Richtung etwas kleiner als in $\langle 110 \rangle$ -Richtung, bei T_d gleichen sie sich an, da die benötigte Feldstärke in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ansteigt, die in $\langle 110 \rangle$ -Richtung hingegen fast temperaturstabil ist. Oberhalb der Depolarisationstemperatur ist für beide Richtungen keine Polungsfeldstärke mehr abzulesen.

In BNT-6,3BT bleibt für alle Temperaturen das Polungsfeld in $\langle 001 \rangle$ -Richtung am niedrigsten und am höchsten in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Diese Zusammensetzung erfüllt bei alleiniger Betrachtung der Polarisationsfelder die Erwartungen eines tetragonalen Systems. Interessant ist hier, dass in $\langle 110 \rangle$ -Richtung über alle Temperaturen hinweg zwei unterschiedliche Polarisationsfelder abgelesen werden können. Wie oben schon angemerkt, kann dies ein Hinweis auf zwei verschiedene Kristallsysteme sein.

4.4.5 Temperaturabhängigkeit von P_{max} und P_{rem}

In Abbildung 4.33 sind die Polarisation bei Maximalfeld sowie die remanente Polarisation, wie sie aus der ersten Hälfte der ersten Messung der Polarisationshysterese an der jeweiligen Probe

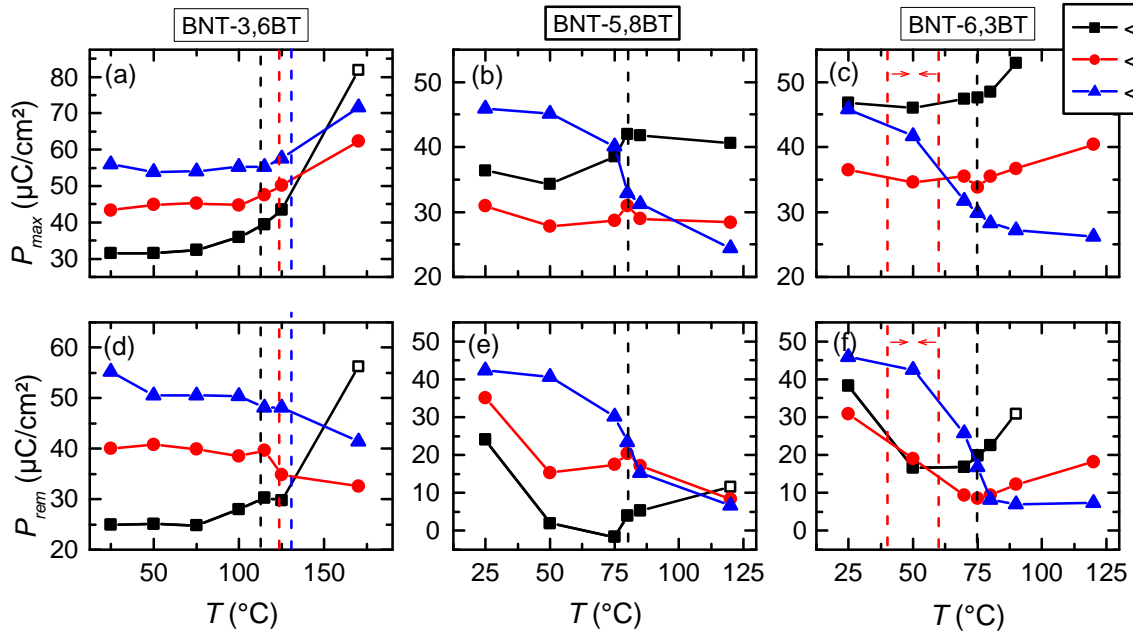


Abbildung 4.33: P_{max} (a-c) und P_{rem} (d-f) für BNT-3,6BT, BNT-5,8BT und BNT-6,3BT.

abgelesen wurden, in Abhängigkeit von der Temperatur für alle untersuchten Proben aufgetragen. Pro Teilbild gibt es drei Graphen, die den verschiedenen Orientierungen entsprechen. Zusätzlich wurden die ermittelten Depolarisationstemperaturen mit eingezeichnet. Datenpunkte, welche nicht ausgefüllt sind, werden bei der Diskussion vernachlässigt, da davon auszugehen ist, dass die Werte durch andere Artefakte wie beispielsweise Leitfähigkeit, verfälscht sind.

In BNT-3,6BT sind sowohl die P_{max} - als auch die P_{rem} -Werte für alle Temperaturen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung am kleinsten und in $\langle 111 \rangle$ -Richtung am größten, auch wenn ihre Entwicklung mit der Temperatur verschieden ist. P_{max} steigt mit steigender Temperatur während P_{rem} sinkt. Nur für die $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist ein Anstieg der remanenten Polarisation zu beobachten. Der Wert bei 170 °C ist vor allem durch Leitfähigkeit fälschlich erhöht. Das richtungsabhängige Verhalten von P_{max} und P_{rem} entspricht den Erwartungen [170] und lässt auf eine rhomboedrische Struktur schließen. Die Absolutwerte von P_{rem} hingegen weichen in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung von denen ab, die in Abschnitt 4.2 an einem anderen Probensatz gewonnen wurden: In $\langle 001 \rangle$ -Richtung beträgt P_{rem} 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ im Gegensatz zu vormals 31 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und in $\langle 111 \rangle$ -Richtung 55 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ statt 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dies deutet darauf hin, dass die Proben, obwohl sie aus demselben Kristall stammen, nicht exakt gleiche Zusammensetzungen haben oder beispielsweise andere Defektkonzentrationen aufweisen. Die Abweichungen zweier Messwerte aufgrund von verschiedenen Proben ist somit viel größer als der Messfehler, der nur ein paar Prozent groß ist (siehe Kapitel 3.8). Daher wird auf Fehlerbalken in den Graphen verzichtet.

P_{max} nimmt mit steigender Temperatur in allen drei Orientierungen zu, die Steigung ist am größten in $\langle 001 \rangle$ - und am kleinsten in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. In letztgenannter Probe ist schon fast eine Temperaturstabilität der Werte zu beobachten. Der Unterschied in den maximalen Werten wird insgesamt mit steigender Temperatur kleiner, der Einfluss der Orientierung nimmt ab. Der Anstieg der P_{max} -Werte stimmt mit der Annahme überein, dass sich das Material mit steigender Temperatur besser polen lässt, wie auch an den sinkenden Polungsfeldern in Abbildung 4.32 (a) zu erkennen ist. Wei-

terhin wird der Beitrag von der Permittivität zur Polarisierung mit steigender Temperatur größer, da die Permittivität selbst auch temperaturabhängig ist. Der große Wert für P_{max} bei Maximaltemperatur lässt sich jedoch damit allein nicht erklären.

Die remanenten Werte in $\langle 001 \rangle$ -Richtung werden größer, die der anderen beiden Orientierungen kleiner. Der Einfluss der Temperatur auf die Remanenz ist jedoch geringer als auf die maximalen Polarisationswerte. Für einen Relaxor erwartet man oberhalb der Depolarisationstemperatur keine Remanenz, da die ferroelektrische Ordnung, die mittels Feld noch induziert werden kann, zerfällt, sobald das Feld auf Null zurück geht. Remanente Werte um Null wurden jedoch in keiner Orientierung gemessen, auch nicht bei den hier nicht gezeigten Messungen bei 170 °C. Dies liegt daran, dass die Messfrequenz von 100 mHz zu groß ist, um dem Relaxorsystem genügend Zeit zu geben, in einen Gleichgewichtszustand aus Nanoregionen zurückzukehren.

Auf Basis der ferroelektrischen Messdaten kommt man zu dem Schluss, dass BNT-3,6BT sich einem rhomboedrischen System entsprechend verhält, mit maximalen Polarisationswerten entlang der rhomboedrischen $\langle 111 \rangle$ -Richtung und minimalen Werten entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung.

In BNT-5,8BT verändert sich die Situation von P_{max} im Vergleich zu BNT-3,6BT. Bei Raumtemperatur findet sich in $\langle 111 \rangle$ -Richtung die größte Polarisierung, gefolgt von der $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Die kleinsten Werte von P_{max} finden sich entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Das deckt sich nicht mit den Beobachtungen aus Kapitel 4.2. Dort sind die Werte für $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -orientierte Proben ungefähr gleich groß. Ursache kann zum einen das unterschiedliche Maximalfeld sein, aber vor allem auch die Verwendung von unterschiedlichen Proben. Nahe T_d bei 80 °C steigt P_{max} in $\langle 001 \rangle$ -Richtung an, während es in $\langle 111 \rangle$ -Richtung abrupt abfällt und fast kleiner als P_{max} in $\langle 110 \rangle$ -Richtung wird. Weiteres Aufheizen lässt P_{max} in $\langle 111 \rangle$ -Richtung weiter sinken. Hier reicht das angelegte Feld nicht mehr aus, um die Probe bis in die Sättigung zu polen. In die anderen beiden Richtungen ist P_{max} nahezu temperaturunabhängig. Die remanenten Werte bei Raumtemperatur zeigen den gleichen Trend in der Richtungsabhängigkeit wie der in Kapitel 4.2 beschriebene Probensatz. Der richtungsabhängige Trend der Remanenzwerte bei Raumtemperatur ist identisch mit dem von BNT-3,6BT: die kleinste Remanenz liegt in $\langle 001 \rangle$ - und die größte in $\langle 111 \rangle$ -Richtung vor. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ -Richtung ist das zu erwartende Absinken der Remanenz mit steigender Temperatur zu beobachten.

Bewertet man die Struktur von BNT-5,8BT auf Basis der maximalen Polarisierung, so ist sie bei Raumtemperatur primär rhomboedrisch, verfügt aber über tetragonale Phasenanteile, die die Polarisierung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung größer werden lassen, als die in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Beim Aufheizen gewinnt die tetragonale Phase mehr und mehr an Bedeutung, während die rhomboedrischen Phasenanteile kleiner werden. Obwohl die Messungen der Polarisierungshysterese den zunehmenden Einfluss der tetragonalen Phase mit steigender Temperatur nahelegen, ist eine seriöse Abschätzung des prozentualen Anteils der tetragonalen beziehungsweise rhomboedrischen Phase am Gesamtvolumen nicht möglich. Dies liegt zum einen daran, dass das Dipolmoment einer Einheitszelle der entsprechenden Symmetrie bei den jeweiligen Temperaturen unbekannt ist. Zum anderen ist davon auszugehen, dass im Relaxorsystem die polaren Regionen in einer kubischen Matrix vorliegen, so dass eigentlich ein System mit drei unterschiedlichen Symmetrien betrachtet werden muss. Dies ist basierend auf einer einzelnen Messgröße wie der Polarisierung nicht möglich.

In BNT-6,3BT ist P_{max} in $\langle 001 \rangle$ -Richtung bei Raumtemperatur im Rahmen der Messgenauigkeit genauso groß wie in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Mit steigender Temperatur bleibt P_{max} in $\langle 001 \rangle$ -Richtung

nahezu konstant, während es in $\langle 111 \rangle$ -Richtung kleiner wird und nahe T_d unterhalb der in $\langle 110 \rangle$ -Richtung gemessenen Werten sinkt. Über den ganzen Temperaturbereich sind die Werte in $\langle 110 \rangle$ -Richtung nahezu konstant. Analog zu BNT-5,8BT reicht das angelegte Feld in $\langle 111 \rangle$ -Richtung nicht mehr aus, um eine Sättigung der Polarisierung zu erreichen. Die Tatsache, dass bei Raumtemperatur P_{max} in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung gleich große Werte aufweisen, lässt sich wieder mit der Existenz von zwei Phasen erklären. Erhöhen der Temperatur bevorzugt wie schon in BNT-5,8BT die tetragonale Phase und führt zu einem Anstieg der Polarisierung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung sowie gleichzeitigem Absinken in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Remanenz ist in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bei Raumtemperatur größer als in $\langle 001 \rangle$ -Richtung, sinkt jedoch mit steigender Temperatur ab. Die Remanenz in $\langle 001 \rangle$ -Richtung steigt bei Erreichen von T_d wieder an.

4.4.6 Polarisationsumkehr in $P(E)$ und $\epsilon'_{33}(E)$

Bei Raumtemperatur lassen sich alle Proben, wie in Abschnitt 4.4.5 besprochen, durch ein genügend großes elektrisches Feld in einen remanenten ferroelektrischen Zustand überführen. Dieser Zustand ist unterhalb der Depolarisationstemperatur stabil. Da in der Zusammensetzung mit $x = 0,088$ ein starkes Ermüdungsverhalten in der Polarisierung beobachtet wurde, soll im Folgenden untersucht werden, inwieweit dieses auch in anderen Zusammensetzungen auftritt. Hierfür werden aus dem 1. und 2. Zyklus jeweils P_{max} und P_{rem} nach Durchlaufen des positiven Feldes abgelesen und die Differenz $\Delta = P_{max/rem}(1. \text{ Zyklus}) - P_{max/rem}(2. \text{ Zyklus})$ ermittelt (Abbildung 4.34). Zusätzlich wurde die Differenz für jeden Temperaturschritt auf P_{max} beziehungsweise P_{rem} des ersten Zyklus normiert. Für ein ideales Ferroelektrikum wäre zu erwarten, dass die Differenz Null ist. Für den Fall, dass $\Delta < 0$ gilt, deutet das auf wachsende Leitfähigkeit oder auf Entaltern, also Losreißen von durch Defekten festgehaltenen Domänenwänden, in den Proben hin. Für den umgekehrten Fall, dass $\Delta > 0$ gilt, ermüdet die Probe beim zweifachen Durchlaufen der Hysterese. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die Polarisierung in allen Proben nach Durchlaufen des ersten vollen Zyklus sehr viel kleiner wird. In BNT-3,6BT in $\langle 111 \rangle$ -Richtung sogar um mehr als $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, was über 75% entspricht. Da unterschiedliche Richtungen unterschiedlich stark ermüden, wird in der folgenden Diskussion weiterhin nur der erste Zyklus berücksichtigt.

Wie oben beschrieben, weisen die $P(E)$ - und $\epsilon'_{33}(E)$ -Kurven (Abbildungen 4.19, 4.25 und 4.27) für gewöhnliche Ferroelektrika ungewöhnliche Strukturen, geprägt durch zusätzliche Wendepunkte oder Maxima, auf. Der thermisch induzierte Zerfall der Polarisierung sowie die Phasenübergänge können auf Basis der Theorie von kanonischen Relaxoren erklärt werden.

In der Literatur wurde zur Erklärung des Umschaltverhaltens beziehungsweise der Entwicklung der Polarisierung und Permittivität mit externem elektrischem Feld von PLZT [171] und Mn dotiertem BNT-100xBT [167] folgender Mechanismus vorgeschlagen: Weit unterhalb von T_d oder T_{F-R} gleicht der Umschaltprozess in solchen Systemen dem in gewöhnlichen Ferroelektrika. Wird ein Feld entgegengesetzt zur aktuellen primären Polarisationsrichtung angelegt, entstehen Domänen mit Polarisierung in Feldrichtung und wachsen zunächst durch Vorwärts- dann durch Seitwärtsbewegung der Domänenwände [12]. Bei Temperaturen nahe des Übergangs von Ferroelektrikum zu Relaxor ändert sich das Verhalten. Es bilden sich nicht mehr direkt neue Domänen, sondern es

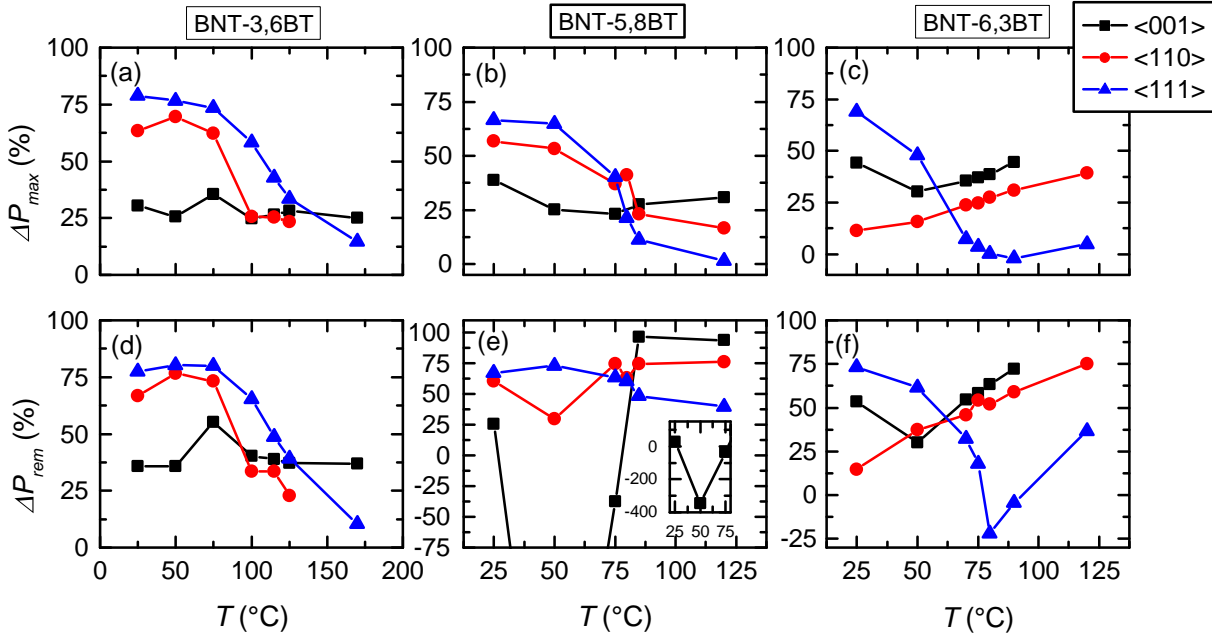


Abbildung 4.34: Die Differenz der Polarisation bei maximalem Feld P_{max} und der remanenten Polarisation P_{rem} zwischen 1. und 2. Zyklus. P_{max} : (a-c) und P_{rem} : (d-f) für BNT-3,6BT, BNT-5,8BT und BNT-6,3BT.

wird zunächst die Kohärenz zwischen lokalen Dipolen und somit die langreichweitige Wechselwirkung zwischen den ferroelektrischen Domänen zerstört, was zu über kurzreichweitige Wechselwirkung geordneten PNR führt. Weiteres Feldanlegen orientiert die PNR, bis das Feld groß genug ist, um wieder eine langreichweitige Wechselwirkung zu induzieren. Der Umschaltprozess besteht also aus mehreren Schritten, in denen zunächst die makroskopische Domänenstruktur zerstört wird, um sie erneut zu induzieren. In diesem Zusammenhang hat das Erhöhen des externen elektrischen Feldes also den gleichen Effekt, wie das Erhöhen der Zufallsfelder h_i , welche gemäß dem SRBRF Modell zwischen den lokalen Dipolen interagieren [49, 172].

Im Folgenden soll nun überprüft werden, in wie weit dieses Modell auch auf BNT-100xBT Einkristalle anwendbar ist und was für einen Einfluss die Orientierung auf das Umschaltverhalten hat.

Bei tiefen Temperaturen verhält sich BNT-3,6BT den Erwartungen eines rhomboedrischen Systems entsprechend [170]. Die zusätzlichen Wendepunkte in der $P(E)$ -Kurve (Abbildung 4.19 (b)) und die scharfen Maxima in $\epsilon'_{33}(E)$ der $\langle 110 \rangle$ -orientierten Probe (Abbildung 4.19 (e)) bei hohen Temperaturen nahe des Übergangs von Ferroelektrika zu Relaxor sind ein Hinweis, dass der Umschaltprozess über PNR in dieser Probe aktiv sein könnte. In der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe (Abbildung 4.19 (d)) ist dieses Verhalten nur leicht angedeutet, in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist es nicht vorhanden (Abbildung 4.19 (c)). In $\langle 111 \rangle$ -Richtung schaltet BNT-3,6BT also rein ferroelektrisch, was sich in den Depolarisationsstrommessungen (Abschnitt 4.3.6) bereits angedeutet hatte, da T_d größer als T_{F-R} ist. Alleine mit den hier vorhandenen Daten lässt sich jedoch nicht abschließend klären, ob in diese Richtung der Umschaltprozess über einen Zwischenzustand aus PNR erfolgt oder über das aus Ferroelektrika bekannte Domänenschalten. Hierfür wären feld- und temperaturabhängige TEM oder PFM Messungen nötig.

Im zweiten Zyklus (Abbildung 4.21) sind die zusätzlichen Maxima in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Probe

fast vollständig verschwunden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Proben den Belastungen nicht standgehalten haben.

Es gibt auch andere Effekte, die zu einem mehrstufigen Schaltprozess führen können, wie beispielsweise Domänenwand-Pinning (Verankerung). Die dafür nötigen Pinning-Zentren können durch Defekte entstehen. Über die genaue Defektkonzentration in den Kristallen existieren zwar keine Angaben, dennoch sind sie nicht auszuschließen. Weiterhin ist statt reinem 180° Schalten eine Kombination aus 180° und nicht- 180° Schalten denkbar [14]. Auch ein feldinduzierter Phasenübergang von rhomboedrischer zu tetragonaler Phase kommt als Hypothese in Frage. Die Tatsache, dass sich die zusätzlichen Maxima erst bei Temperaturen nahe T_d ausbilden, deutet nicht auf Pinning-Zentren als Verursacher hin. Da sich Domänenwände bei tiefen Temperaturen langsamer bewegen, sollte der Einfluss der Defekte mit fallender Temperatur steigen [173]. Ebenso ist es unwahrscheinlich, dass das nicht- 180° Schalten eine tragende Rolle hat. Gerade in der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe sollten im Vergleich zu den anderen Orientierungen die meisten nicht- 180° Schaltprozesse stattfinden und somit die durch Maxima geprägte Struktur stark hervorheben. Der feldinduzierte Phasenübergang wird an dieser Stelle auch zunächst verworfen, da ein Phasenübergang in die tetragonale Phase mit einem hohen Anstieg in der Dehnung verbunden sein sollte, welcher nicht beobachtet wird.

In BNT-5,8BT ändert sich im Vergleich zu BNT-3,6BT das Verhalten von $\epsilon'_{33}(E)$ der $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe (Abbildung 4.23 (d)). Der Polungszyklus ähnelt dem, wie er in PLZT existiert [174] und bei Erhöhung der Temperatur auf 50°C - immer noch 30°C unterhalb von T_{F-R} - zeigen sich deutlich mehrere Wendepunkte in der Polarisationskurve beim Umschalten (Abbildung 4.23 (a)). Diese liegen bei den gleichen Feldern wie die Maxima in der Permittivität (Abbildung 4.23 (d)). Für die Entstehung der zwei Maxima in den Permittivitätskurven gibt es neben dem möglichen feldinduzierten Zerfall der Makrodomänenstruktur noch einen anderen Erklärungsansatz. Nahe der MPG koexistieren zwei ferroelektrische Phasen, welche bei unterschiedlichen Feldstärken schalten und so zwei Maxima erzeugen. Da das Auftreten der Maxima in der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe unterhalb der Übergangstemperatur T_{F-R} beobachtet wird, ist im Fall von BNT-5,8BT anzunehmen, dass der letzte Fall zutreffend ist. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung sieht es nicht aus, als würden sich zusätzliche Maxima entwickeln, auch wenn das Polungsfeld nur knapp überschritten wird und die Polarisationshysteresen (Abbildung 4.23 (b)) nicht vollständig gesättigt sind. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist weiterhin nur das ferroelektrische Verhalten zu beobachten.

In BNT-6,3BT entwickeln sich in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ - Richtung (Abbildungen 4.27 (d) und (e)) bei Raumtemperatur scharfe Maxima. Die Tatsache, dass mit steigendem BT-Gehalt sich die Maxima zusätzlich in $\langle 110 \rangle$ -Richtung entwickeln, unterstützt die These, dass tetragonale Phasenanteile im Umschaltprozess involviert sind. Zusätzlich wird dieses Bild durch die Beobachtung gestützt, dass in BNT-6,3BT P_{max} in $\langle 001 \rangle$ -Richtung größer ist als in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die Phase bei hohen Feldern nicht mehr rhomboedrisch, sondern tetragonal ist. Bei 50°C weist die Permittivität in allen drei Richtungen den kompliziertesten feldabhängigen Verlauf, geprägt durch mehrere Maxima, auf. In $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung sind sie bei näherem Hinsehen ähnlich, auch wenn die Maxima in $\langle 110 \rangle$ -Richtung weniger ausgeprägt sind. Zudem ist nur bei dieser Temperatur in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ein zusätzliches Maximum zu sehen. In diese Richtung kann ein Phasenübergang in die tetragonale Phase nicht existieren. Es bleibt für die Entstehung der Maxima die Option des Schaltens durch einen PNR-Zustand oder ein mehr-

stufiger Prozess mittels nicht-180° Schalten. Eine abschließende Entscheidung ist nicht möglich, da keine Informationen über den PNR-Zustand vorliegen. Es ist anzunehmen, dass für die anderen beiden Orientierungen eine Kombination aus feldinduziertem Phasenübergang und PNR-Zwischenzustand beim Umschalten aktiv ist. Erhöht man die Temperatur weiter, bleiben nur noch in $\langle 001 \rangle$ -Richtung mehrere Maxima sichtbar, was als Zeichen dafür gedeutet wird, dass nur noch der Phasenübergang in die tetragonale Phase aktiv ist. Diese Ergebnisse passen zu denen von Sapper et al. [7], dass T_d sich mittels elektrischen Feldes zu höheren Temperaturen verschieben lässt. Oberhalb von T_d ist also noch eine langreichweitige Wechselwirkung induzierbar.

Die Analyse der temperaturabhängigen Parameter P_{rem} und P_{max} in BNT-6,3BT (Abbildungen 4.33 (c) und (f)) unterstützt die These des tetragonalen Phasenübergangs. In der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Probe fallen die Parameter P_{rem} , P_{max} scharf mit der Temperatur ab. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung hingegen steigt P_{max} an. Dies ist ein deutliches Anzeichen dafür, dass der Übergang in die tetragonale Phase bei hohen Temperaturen einfacher ist, was wieder mit dem Phasendiagramm übereinstimmt [115]. Die Parameter sind oberhalb von T_d nicht Null, was die Erklärung in der Relaxornatur findet. Die Messfrequenz ist zu hoch für das System, als dass die feldinduzierte Ordnung in dem ergodischen Relaxor wieder zerfallen könnte.

Insgesamt deuten die Daten darauf hin, dass mit steigendem BT-Gehalt der feldinduzierte Phasenübergang in eine tetragonale Phase einfacher zu erreichen ist und nicht ausschließlich auf die tetragonale $\langle 001 \rangle$ -Richtung beschränkt ist.

Zusammenfassung des Umschaltverhaltens

Der ferroelektrische Umschaltprozess ist charakterisiert durch Domänenschalten. In BNT-100xBT treten zusätzlich andere Umschaltprozesse auf, welche die Relaxornatur des Materials betonen. Bei Erhöhung der Temperatur nahe T_d zerfällt die induzierte ferroelektrische Domänenstruktur von BNT-3,6BT in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung über PNR-Zustände. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung scheint oberhalb von T_d noch das gewöhnliche ferroelektrische Schalten stattzufinden, was sich mit der Beobachtung deckt, dass T_d größer als T_{F-R} ist. In den Zusammensetzungen nahe der MPG ist der Umschaltprozess weniger durch Relaxoreigenschaften geprägt, als durch die kristallographische Mischstruktur, da weit unterhalb der Depolarisationstemperatur von Ferroelektrika abweichendes Verhalten beobachtet wird. In BNT-5,8BT zeigt die $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe bereits bei Raumtemperatur eine außergewöhnliche Feldabhängigkeit der Permittivität. Erklären lässt sich diese durch den Zerfall von rhomboedrischen und tetragonalen ferroelektrischen Phasenanteilen, welche offenbar durch das Polen induziert werden. In $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist nur das ferroelektrische Verhalten zu beobachten, was sich bei etwas mehr BT-Gehalt in BNT-6,3BT ändert. Nicht nur in $\langle 001 \rangle$ - sondern auch in $\langle 110 \rangle$ -Richtung sind bei Raumtemperatur mehrere Maxima in den Permittivitätskurven vorhanden, welche auf den Zerfall der unterschiedlichen ferroelektrischen Phasen zurückführbar sind. Da jedoch auch die $\langle 111 \rangle$ -Richtung Anzeichen für zusätzliche Maxima zeigt und hier angenommen wird, dass der Umschaltprozess über PNR verläuft, ist es für die anderen beiden Richtungen nicht auszuschließen, dass PNR ebenfalls involviert sind.

4.4.7 Nutzbare Dehnung, d_{33}^* und $d'_{33}(E)$

Die Dehnungskurven bei Raumtemperatur zeigen alle das für Ferroelektrika typische Verhalten. Sie sind schmetterlingsförmig und haben einen negativen Anteil S_- . Bei höheren Temperaturen in Zusammensetzungen mit größerem BT-Gehalt wird der Anteil an negativer Dehnung fast Null. Gleichzeitig steigt der Anteil an nutzbarer reversibler Dehnung an. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Proben bei höheren Temperaturen sich nicht mehr wie Ferroelektrika, sondern wie Relaxoren verhalten [175].

In Abbildung (4.35) sind die remanente Dehnung sowie die berechneten d_{33}^* -Werte aus den temperaturabhängigen bipolaren Messungen aufgetragen. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die zu den verschiedenen Proben gehörenden Depolarisationstemperaturen. d_{33}^* berechnet sich über Gleichung 4.13.

$$d_{33}^* = (S_{max} - S_{rem})/E_{max} \quad (4.13)$$

BNT-3,6BT (Abbildung 4.35 (a)) zeigt in der remanenten Dehnung die gleiche Abhängigkeit von

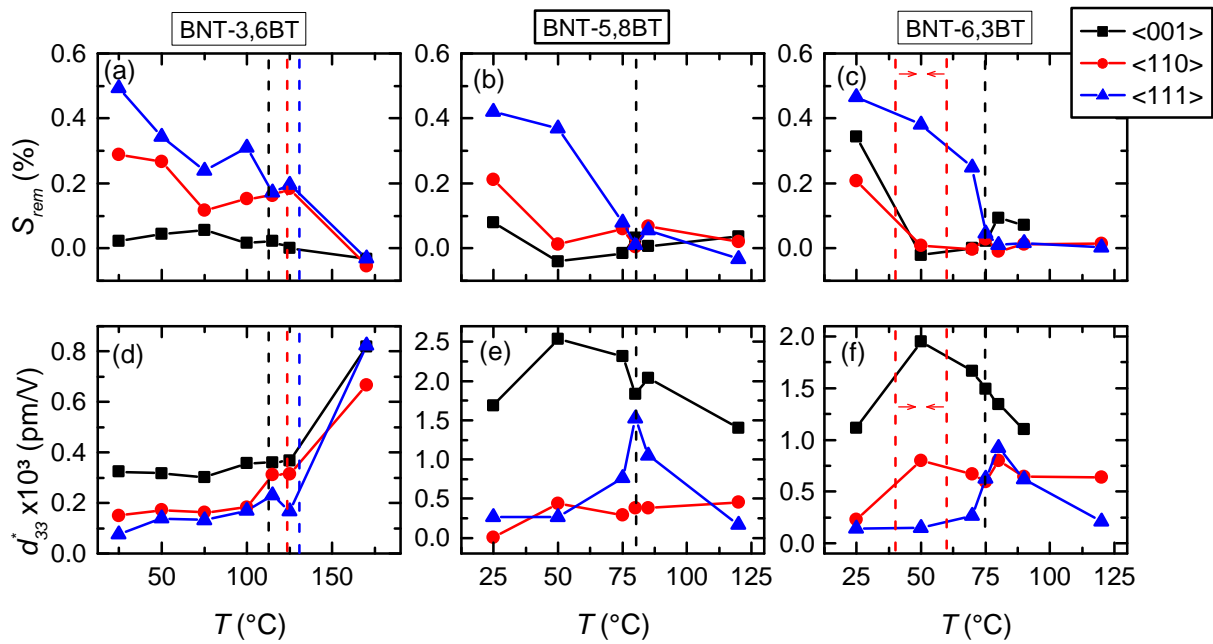


Abbildung 4.35: S_{rem} (a-c) und d_{33}^* (d-f) für BNT-3,6BT, BNT-5,8BT und BNT-6,3BT.

der Orientierung wie die Polarisation, d.h. kleinste Werte in $\langle 001 \rangle$ - und größte Werte in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Werte in $\langle 001 \rangle$ -Richtung sind, wie für ein rhomboedrisches System zu erwarten, quasi Null und die Werte in $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind für die Temperaturen unterhalb von T_d am größten. Bei Annäherung an T_d werden die Werte in $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung gleich groß und weit oberhalb T_d gibt es, anders als in der Polarisation, in allen drei Richtungen keine Remanenz mehr. In BNT-5,8BT (Abbildung 4.35 (b)) ist die Richtungsabhängigkeit der remanenten Dehnung bei Raumtemperatur identisch mit der von BNT-3,6BT. Mit steigender Temperatur sinken die Werte und nahe an T_d bei 75 °C werden sie fast identisch, da die Remanenz in $\langle 111 \rangle$ -Richtung drastisch von fast 0,4% auf 0,1% abfällt. Der kleine Anstieg in $\langle 001 \rangle$ -Richtung bei 120 °C lässt sich mit den qualitativ schlechteren Kurven bei Temperaturen weit oberhalb T_d erklären. Bewertet man die

Struktur von BNT-5,8BT allein basierend auf der remanenten Dehnung, ist das System rhomboedrisch.

In BNT-6,3BT (Abbildung 4.35 (c)) ist die Remanenz bei Raumtemperatur wie in den Zusammensetzungen mit niedrigerem BT-Gehalt in $\langle 111 \rangle$ -Richtung am größten. Das System hat also rhomboedrische Phasenanteile. Die Remanenz in $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist nun aber deutlich von Null verschieden - 0,34%, und gibt Hinweise auf die Existenz einer tetragonalen Phase. Die Remanenz in $\langle 001 \rangle$ -Richtung sinkt aber schon bei niedrigeren Temperaturen nahe Null, während sie in $\langle 111 \rangle$ -Richtung erst in der Nähe von T_d so stark absinkt. Das Wiederansteigen der remanenten Dehnung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung wird wie in BNT-5,8BT durch Messartefakte und andere Probeneffekte verursacht.

d_{33}^* ist in allen untersuchten Zusammensetzungen am größten in die $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Abbildung 4.35 (d)-(f)). Die niedrigen remanenten Werte führen zu einem hohen Anteil nutzbarer Dehnung und somit einem hohen d_{33}^* . Besonders hervorzuheben sind hier die Werte bei 50 °C in den MPG-Zusammensetzungen. In BNT-5,8BT überschreiten die Werte 2400 pm/V und in BNT-6,3BT wird immerhin noch ein Wert von knapp 1900 pm/V erreicht, was aber weit über Werten für andere bleihaltige polykristalline und einkristalline Keramiken liegt [91].

In Abbildung 4.36 sind die Dehnungskurven bei 50 °C für die $\langle 001 \rangle$ -orientierten Proben der beiden Zusammensetzungen nahe der MPG dargestellt. Sie weisen hohe Maximalwerte bei verschwindender Remanenz auf, was den Anteil an nutzbarer Dehnung maximiert. Die Temperatur von 50 °C liegt ca. 20-25 °C unterhalb von T_{F-R} .

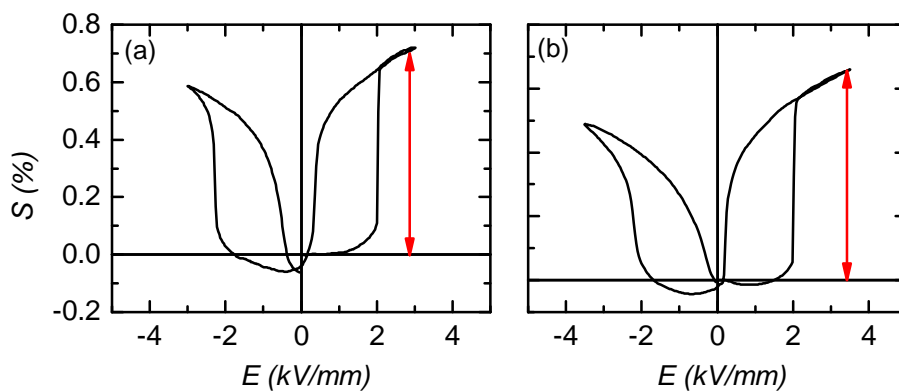


Abbildung 4.36: $S(E)$ bei 50 °C in $\langle 001 \rangle$ -Richtung für (a) BNT-5,8BT und (b) BNT-6,3BT.

Die Remanenz ist in beiden Proben negativ, aber mit -0,04% für $x = 0,058$ und -0,022% für $x = 0,063$ recht klein und soll für die Berechnung von d_{33}^* nicht berücksichtigt werden. In Tabelle 4.9 sind die Werte noch ein Mal aufgeführt.

Tabelle 4.9: S und d_{33}^* für $\langle 001 \rangle$ -orientierte Proben bei 50 °C.

T = 50 °C	$S_{max}(\%)$	$E_{max}(kV/mm)$	$d_{33}^*(pm/V)$
BNT-5,8BT	0,72	3	2400
BNT-6,3BT	0,66	3,5	1890

In der Literatur finden sich Messungen für $\langle 001 \rangle$ -orientierte BNT-BKT-BT Einkristalle, bei denen bei Raumtemperatur eine Dehnung von 0,87% bei 4 kV/mm gemessen wurde [90]. Das entspricht einem d_{33}^* von ca. 2200 pm/V. In BNT-5,6BT, ebenfalls in der $\langle 001 \rangle$ -Richtung, wurde um T_d herum sogar ein d_{33}^* von 2500 pm/V und 3000 nm/V gemessen [75, 139]. Die Autoren geben unterschiedliche Erklärungen für die hohe Dehnung. Im ersten Fall wird davon ausgegangen, dass ein reversibles Schalten zwischen polarer und nicht polarer Phase, wie es bei Relaxoren nahe T_d möglich ist, Ursache ist. Vor allem liegt hier die nicht vorhandene Remanenz begründet. Weiterhin findet diese Vorstellung Unterstützung durch Arbeiten von Damjanovic [74]. Die Autoren von [75] und [139] sehen basierend auf in-situ XRD Messungen die Polarisationsextension zwischen zwei unterschiedlich stark polaren tetragonalen Phasen als Mechanismus für die hohe Dehnung an.

Obwohl die Übergangstemperatur der hier gemessenen Kristalle oberhalb von 75 °C liegt, zeigen sie bereits bei 50 °C keine Remanenz in der Dehnung mehr und deuten mehr auf einen Relaxor als ein Ferroelektrikum hin. Der reversible Übergang zwischen polarer und nicht polarer Phase kann sich schon bei tieferen Temperaturen positiv auf die Eigenschaften auswirken. Auch in Polykristallen mit BNT-6BT konnte einsetzendes Relaxorverhalten weit unterhalb des Überganges beobachtet werden [167]. Der Übergang zwischen polarer und nicht polarer Phase kann jedoch nicht alleiniger Grund für die hohe Dehnung sein, da sie nur in $\langle 001 \rangle$ -Richtung gemessen wurde. Es müssten ähnlich hohe Werte in $\langle 110 \rangle$ - oder $\langle 111 \rangle$ -Richtung auftreten. Wahrscheinlicher ist es, dass zusätzlich die Polarisationsextension einen bedeutenden Einfluss hat. Ausgehend davon, dass es einen Übergang zwischen zwei verschiedenen tetragonalen Phasen gibt, stellt die $[001]$ -Richtung die Extensionsrichtung dar. In $\langle 110 \rangle$ -Richtung und in $\langle 111 \rangle$ -Richtung trägt die Extension nur anteilig bei und daher sind die Werte entsprechend kleiner. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist aber der Übergang in eine rhomboedrische Phase möglich [139]. Es ist also in $\langle 001 \rangle$ -orientierten Einkristallen möglich, besonders hohe Dehnungen zu erzeugen.

Die $d'_{33}(E)$ Kurven (Abbildungen 4.20, 4.24 und 4.28 (d) - (f)) unterscheiden sich deutlich im Vorzeichen der Steigung bei rückläufigem Feld. Dieses Phänomen lässt sich mit dem aus $P(E)$ und $\epsilon'_{33}(E)$ abgeleiteten Umschaltverhalten der Struktur assoziieren. In BNT-3,6BT zeigt die Steigung von $d'_{33}(E)$ keine Abhängigkeit von der Richtung. In Proben, die einen feldinduzierten Übergang zwischen rhomboedrischer und tetragonaler Phase aufweisen, ist im Gegensatz dazu eine klare Abhängigkeit der Steigung von $d'_{33}(E)$ bei rückläufigem Feld von der Richtung zu sehen. Wenn $d'_{33}(E)$ mit abnehmendem Feld weiter ansteigt, deutet das darauf hin, dass das System sich auf einen instabilen Zustand hinbewegt. Je instabiler, desto größer d'_{33} [176]: Dieses Phänomen wird in scharfen Maxima in $d'_{33}(E)$ deutlich, die in den Zusammensetzungen nahe der MPG kurz vor der Polarisationsumkehr auftreten. (Abbildungen 4.24 und 4.28 (d) - (f)). In BNT-5,8BT treten solche Maxima nur in $\langle 001 \rangle$ -Richtung auf. Analog dazu erscheinen zweifache Maxima in $\epsilon'_{33}(E)$ in dieser Zusammensetzung ebenfalls nur in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Demnach ist das scharfe Maximum in $d'_{33}(E)$ bei der Polarisationsumkehr darauf zurückzuführen, dass der Übergang über eine rhomboedrische Zwischenphase verläuft. Die Instabilität am Phasenübergang bewirkt das Ansteigen von $d'_{33}(E)$ an dieser Stelle. In BNT-6,3BT erscheinen Maxima bei erhöhten Temperaturen in allen drei Richtungen, besonders ausgeprägt jedoch in $\langle 110 \rangle$ - sowie $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Annahme, dass die Polarisationsumkehr in dieser Zusam-

mensetzung in $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung wie in BNT-5,8BT über eine rhomboedrische Phase verläuft. Da in BNT-6,3BT der Anteil der tetragonalen Phase größer ist als in BNT-5,8BT, wird der Einfluss dieser Phase nun auch in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung erkennbar. Interessanterweise steigt in dieser Zusammensetzung auch in $\langle 111 \rangle$ -Richtung $d'_{33}(E)$ mit rückläufigem Feld an (besonders bei 50 °C und 80 °C, Abbildung 4.28 (f)). Im Gegensatz zur $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung lässt sich dies hier nicht mit einem Übergang zwischen unterschiedlichen Kristallsymmetrien erklären, da in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bevorzugt rhomboedrische Symmetrie induziert wird [139]. In diesem Fall muss der Übergang über einen PNR Zwischenzustand, ähnlich wie in BNT-3,6BT angenommen werden. Für diese Annahme spricht, dass das Phänomen in der Nähe von T_{F-R} wesentlich deutlicher ausgeprägt ist als bei tiefen Temperaturen.

In Abbildung (4.37) sind die d'_{33} -Werte bei maximalem Feld und die remanenten Werte nach Durchlaufen des Polungszyklus aus den temperaturabhängigen Daten extrahiert. Unter Feld ist die

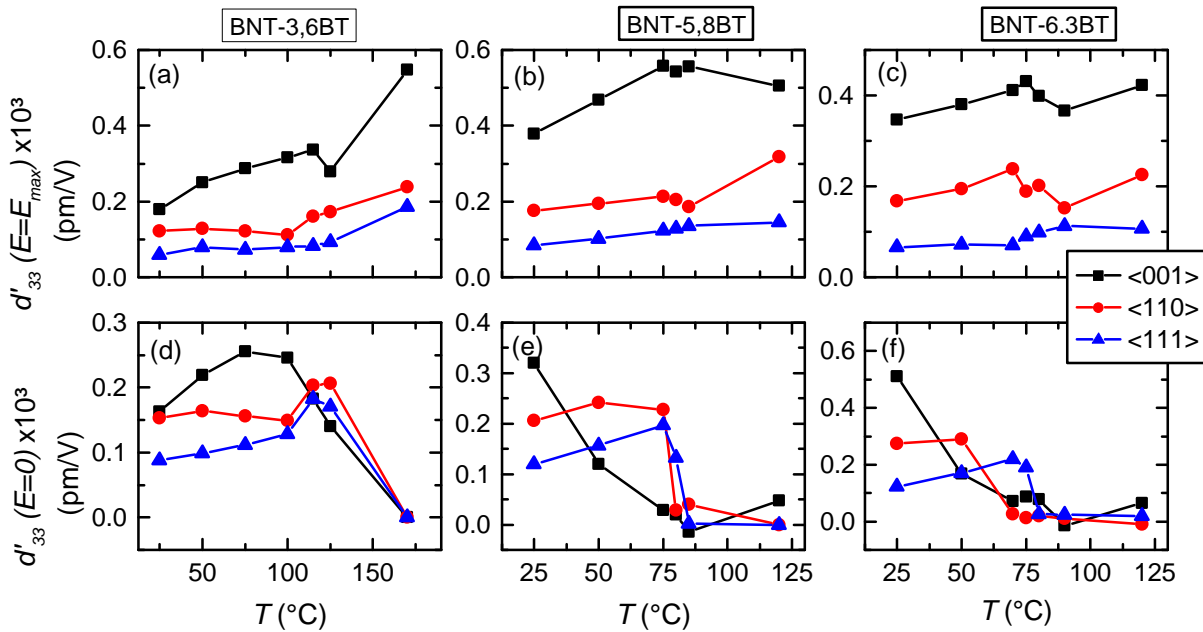


Abbildung 4.37: d'_{33} bei Maximalfeld (a-c) und bei Nullfeld nach Polungszyklus mit positivem Feld (d-f) für BNT-3,6BT, BNT-5,8BT und BNT-6,3BT.

piezoelektrische Antwort in allen drei untersuchten Zusammensetzungen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung am größten, gefolgt von der $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung. In $\langle 111 \rangle$ -Richtung sind die Werte nahezu temperaturstabil, in $\langle 110 \rangle$ -Richtung steigt $d'_{33}(E = E_{max})$ in allen Zusammensetzungen mit steigender Temperatur an. In BNT-3,6BT und BNT-6,3BT steigen die Werte in alle drei Richtungen für Temperaturen oberhalb von T_d wieder an, in BNT-5,8BT ist dies nur für die $\langle 110 \rangle$ -orientierte Probe zu beobachten. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung werden die $d'_{33}(E = E_{max})$ -Werte oberhalb von T_d kleiner, was dazu führt, dass sich die Werte aller drei Orientierungen annähern. In den Teilbildern (d)-(f) sind die remanenten Werte direkt nach dem Polungszyklus aufgetragen. Im Gegensatz zu d'_{33} bei Maximalfeld ist kein Trend mit der Richtung zu erkennen. Oberhalb von T_d gibt es in BNT-3,6BT erwartungsgemäß keine Remanenz mehr. In BNT-5,8BT und BNT-6,3BT hingegen ist noch eine piezoelektrische Antwort messbar.

Auch die d'_{33} Daten zeigen, dass unter Feld und Temperatur die tetragonale $\langle 001 \rangle$ -Richtung in

BNT-100xBT Einkristallen die bevorzugte Richtung ist und die besten piezoelektrischen Eigenschaften liefert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorgestellten Arbeit wurden Kristalle mit Zusammensetzungen im rhomboedrischen und tetragonalen Teil des Phasendiagramms sowie entlang der MPG untersucht. In der Literatur existieren bisher hauptsächlich Daten für MPG Kristalle in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Zum vollständigen Verständnis für Polarisations- und Dehnungsmechanismen in Einkristallen muss jedoch das Verhalten in unterschiedlichen Schnitttrichtungen untersucht werden. Um diese Lücke zu schließen, wurden in dieser Arbeit BNT-100xBT Einkristalle in den pseudokubischen Schnitttrichtungen $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, und $\langle 111 \rangle$ untersucht. Die Anisotropie der piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften wurde durch die Messung von Polarisations- und Dehnungshysteresen sowie von Permittivität und piezoelektrischen Koeffizienten beleuchtet.

Die Studie der Polungskurven offenbart einen feldinduzierten Übergang von einem nicht-ergodischen Relaxor zu einem Ferroelektrikum mit langreichweitiger Wechselwirkung unterhalb von T_{F-R} . Ungepolte BNT-100xBT Einkristalle zeigen noch Isotropie in der Permittivität. Durch Polung werden in die unterschiedlichen Richtungen verschiedene Domänenstrukturen erzeugt, was sich in einsetzender Anisotropie der Permittivität äußert. Obwohl die Permittivität richtungsabhängig wird, sind die Übergangstemperaturen T_{F-R} im Rahmen der Messgenauigkeit, bis auf die Ausnahme der $\langle 110 \rangle$ -Richtung in BNT-6,3BT, richtungsunabhängig. Wie auch in polykristallinen Keramiken wurden in einigen Proben von der Übergangstemperatur T_{F-R} abweichende Depolarisationstemperaturen T_d beobachtet. Das Depolarisationsverhalten aller Proben ist sowohl von der Richtung als auch der Zusammensetzung abhängig. In BNT-3,6BT ist T_d richtungsabhängig und ungleich T_{F-R} . Während in $\langle 001 \rangle$ -Richtung ähnlich wie in polykristallinen BNT-100xBT Keramiken T_d kleiner als T_{F-R} ist, ist in $\langle 111 \rangle$ -Richtung T_d größer. Obwohl die langreichweitige Wechselwirkung schon zerfallen ist, bleibt die makroskopische Polarisation erhalten. Dies deutet darauf hin, dass BNT-3,6BT in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ein nicht-ergodischer Relaxor ist. In BNT-5,8BT und BNT-6,3BT sind T_d sowie T_{F-R} für die einzelnen Proben annähernd identisch. Die Richtungsabhängigkeit von T_d bei niedrigen BT-Gehalten lässt sich mit der unterschiedlichen Stabilität der durch die Polung induzierten ferroelektrischen Domänenkonfigurationen erklären. Es ist davon auszugehen, dass durch ein externes Feld eine komplizierte Domänenstruktur in einer bestimmten Richtung induziert, welche instabiler gegen Temperaturerhöhung ist und daher bei bis zu 30 °C niedrigeren Temperaturen zerfällt als die Domänenstrukturen in die anderen beiden Richtungen. Je energetisch günstiger und somit stabiler ein Zustand ist, umso größer ist die Zerfallstemperatur. Nahe der MPG wurden mehrstufige Depolarisationsprozesse beobachtet, welche durch den MPG-Charakter verursacht werden. Es ist möglich, sowohl tetragonale als auch rhomboedrische Strukturelemente zu induzieren, welche verschieden stabil sind und somit bei unterschiedlichen Temperaturen in PNR zerfallen.

Die Ergebnisse der ferro- und piezoelektrischen Großsignalmessungen bei Raumtemperatur geben keinen Hinweis auf, in bleihaltigen Systemen beobachtete, Polarisationsrotation als Mechanismus für hohe reversible Dehnungen. Irreversible Polarisationsrotation kann vor allem im Polungszyklus in $\langle 001 \rangle$ -Richtung in BNT-5,8BT nicht ausgeschlossen werden. Die Resultate lassen sich unter der Annahme erklären, dass BNT-3,6BT rhomboedrisch ist, BNT-5,8BT aus rhomboedri-

schen wie tetragonalen Phasenanteilen besteht und BNT-8,8BT primär tetragonal ist, auch wenn unter Feld rhomboedrische Phasenanteile induziert werden können.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit das Umschaltverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Der Schaltprozess ist für verschiedene Zusammensetzungen von unterschiedlicher Natur. Während in rhomboedrischen Systemen die Polarisationsumkehr bei hohen Temperaturen über PNR Zwischenzustände stattfindet, werden in der Nähe der MPG unterschiedliche rhomboedrische und tetragonale Phasen erzeugt. Ungewöhnlich hohe Dehnungen konnten in den Zusammensetzungen nahe der MPG entlang den $\langle 001 \rangle$ -Richtungen gemessen werden, wenn sich die Temperatur der Depolarisationstemperatur näherte. In BNT-5,8BT wurde z.B. eine Dehnung von 0,72% bei einem Feld von nur 3 kV/mm gemessen. Dies entspricht einem d_{33}^* von 2400 pm/V. Diese hohe Dehnung lässt sich jedoch nicht durch Polarisationsrotation erklären, sondern durch eine Kombination aus Polarisationsextension und Übergang zwischen polarer ferroelektrischer Phase und unpolarer Relaxorphase.

Die Arbeit zeigte neue interessante Aspekte, die durch die Parameter Feld und Temperatur hervorgerufen werden. Die fehlende Übereinstimmung des Verhaltens mit bleihaltigen Systemen zeigt deutlich, dass das Konzept der Polarisationsrotation nicht ausreicht, um die in BNT-100xBT beobachteten hohen Dehnungen zu erklären. Offensichtlich spielen feldinduzierte Phasenübergänge im Zusammenspiel mit sich daraus ergebenden komplexen Domänenkonfigurationen eine wichtigere Rolle. Um ein tieferes Verständnis zu erlangen, wie das Depolarisations- und Umschaltverhalten von Kristall- sowie Domänenstruktur abhängen, sollten die Kristalle mittels PFM und in-situ Strukturaufklärungs-Methoden (z.B. Synchrotron-Röntgenbeugung) untersucht werden. Auf diese Weise kann der Einfluss der Domänenstruktur auf das piezoelektrische Verhalten genauer geklärt werden.

Die in der Arbeit gemessenen hohen Dehnungen sind vielversprechend, beispielsweise für zukünftige Aktoranwendungen. Die Daten zeigen deutlich, dass für das Erreichen von guten piezoelektrischen Eigenschaften vor allem die richtige Orientierung relevant ist. Im Gegensatz zu bleihaltigen Systemen scheint nicht die Polarisationsrotation zwischen rhomboedrischer und tetragonaler Struktur für hohe Dehnungen entscheidend zu sein, sondern die Polarisationsextension von pseudokubischer Struktur zu rhomboedrischer und tetragonaler. Die Relaxornatur von BNT-100xBT lässt diese Einkristalle für die Anwendung noch interessanter werden.

Die hohen feldinduzierten Dehnungen lassen jedoch viele der untersuchten Kristalle bereits nach wenigen Feldapplikationen reißen. Dies lässt darauf schließen, dass unterschiedliche Kristallbereiche noch unterschiedliche Dehnungen aufweisen. daher muss die Kristallherstellung weiter optimiert werden, um geringere Konzentrationsgradienten im Material zu erreichen. Daneben muss das in dieser Arbeit beobachtete Degradationsverhalten untersucht werden. Um den Mechanismus der außergewöhnlichen hohen Dehnung detaillierter zu untersuchen, sind ebenfalls feld- und temperaturabhängige Messungen von Kristall- und Domänenstruktur anzustreben. Die genaue Kenntnis des Dehnungsmechanismus und der Ursache außergewöhnlich hoher Dehnungen nahe der MPG ermöglicht dann eine zielgerichtete Einstellung der Kristallzusammensetzung und Ausrichtung für den Anwendungsfall. Die vorliegende Arbeit legt als mögliche Entwicklungsstrategie nahe, dass Material dahingehend zu modifizieren, dass im Anwendungsbereich sowohl der

Mechanismus des feldinduzierten Phasenübergangs als aus Polarisationsrotation genutzt werden können. Da in den hier untersuchten Materialien nur eine irreversible Polarisationsrotation beobachtet wurde, bietet das gezielte Dotieren mit Akzeptoren, wie beispielsweise Eisen oder Mangan, einen weiteren möglichen Ansatz zur Optimierung der Eigenschaften. Erste Untersuchungen mit Mangan als Dotierelement gibt es bereits [177], weitere mit Eisen wären anzustreben.

A Anhang

Temperaturabhängige Groß- und Kleinsignalhysteresen.

A.1 BNT-3,6BT

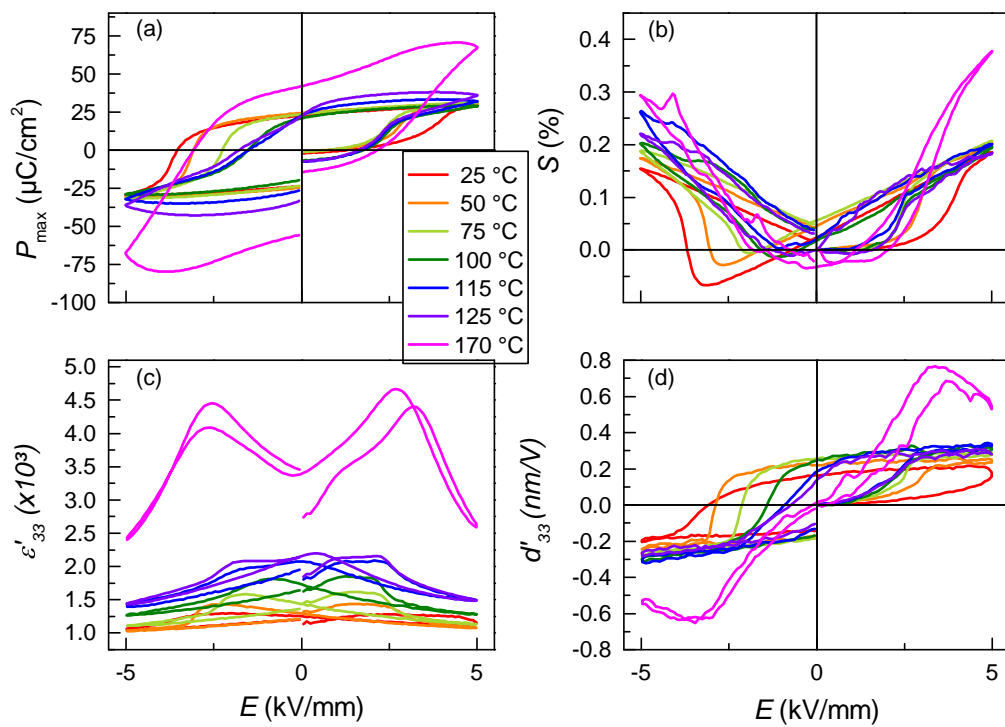


Abbildung A.1: Feldabhängige Hysteresen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung für BNT-3,6BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

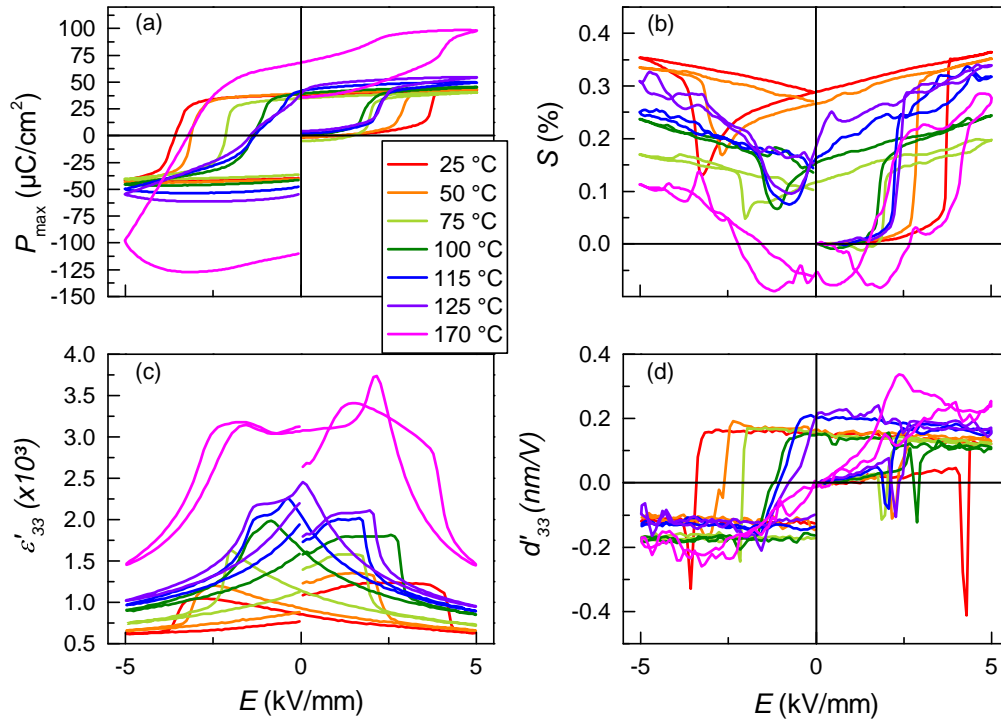


Abbildung A.2: Feldabhängige Hystereseen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung für BNT-3,6BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

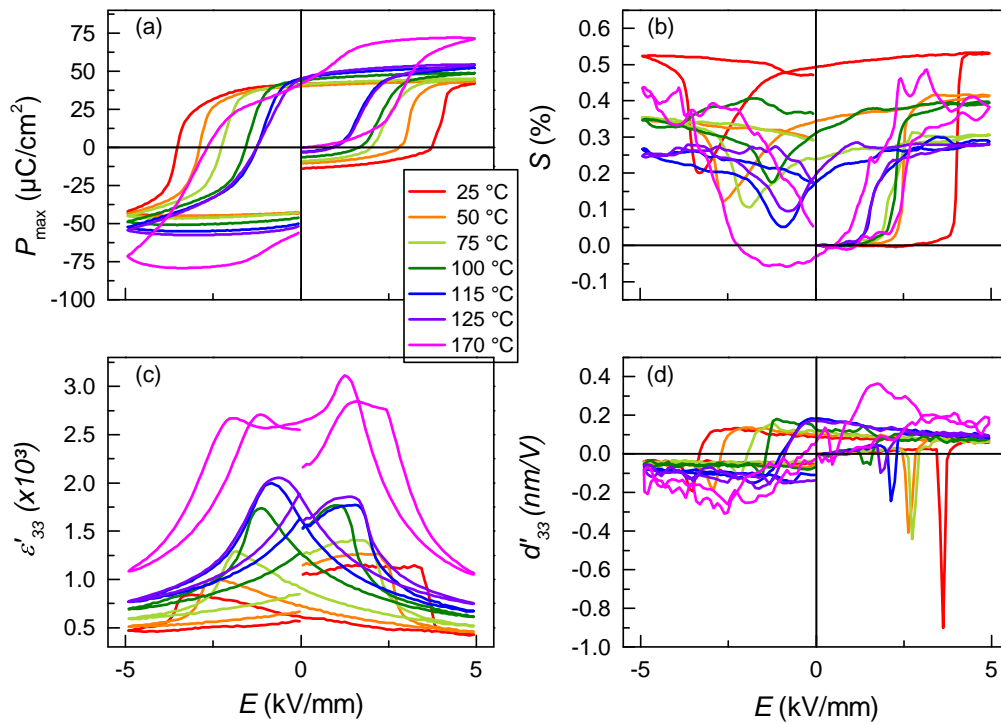


Abbildung A.3: Feldabhängige Hystereseen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung für BNT-3,6BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

A.2 BNT-5,8BT

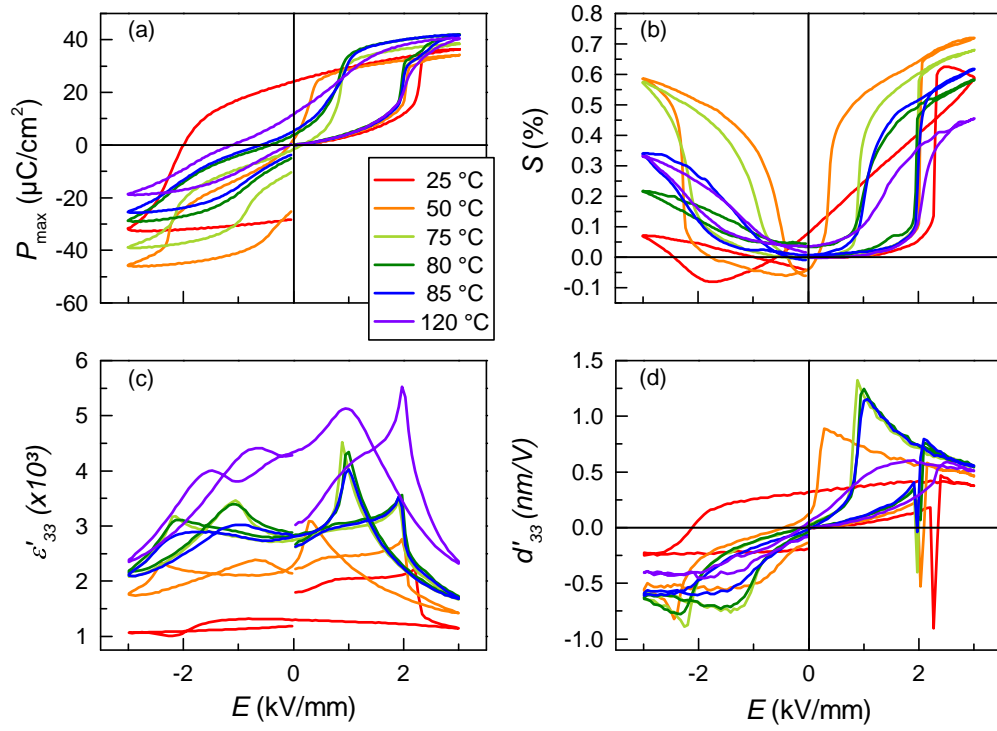


Abbildung A.4: Feldabhängige Hysterese in $\langle 001 \rangle$ -Richtung für BNT-5,8BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

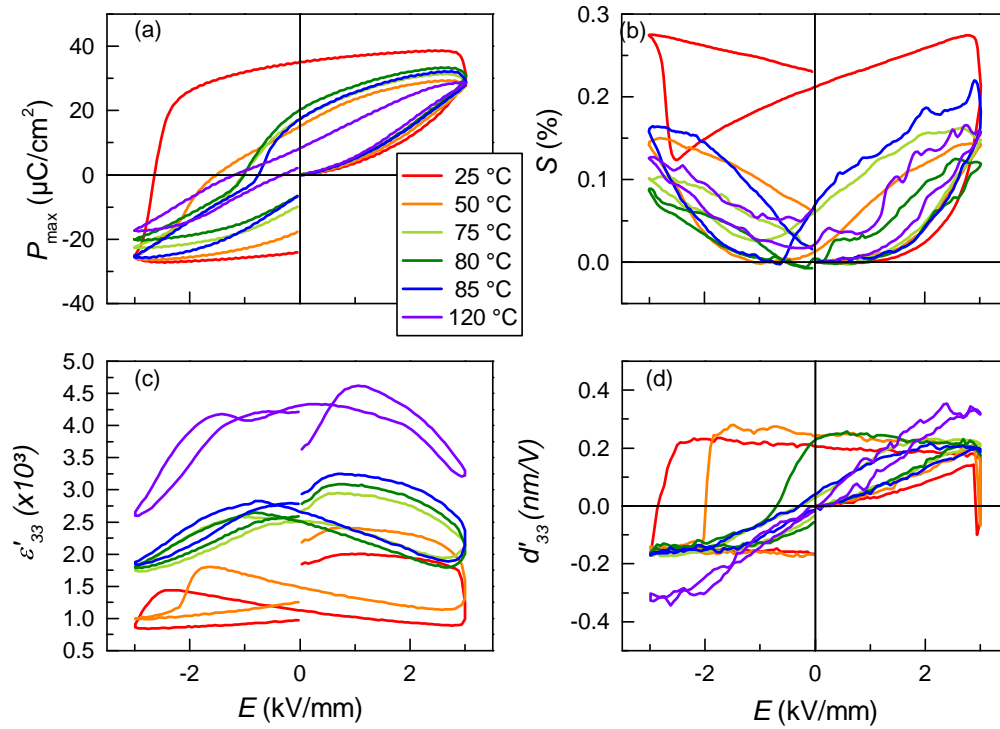


Abbildung A.5: Feldabhängige Hysteresen in <110>-Richtung für BNT-5,8BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d''_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

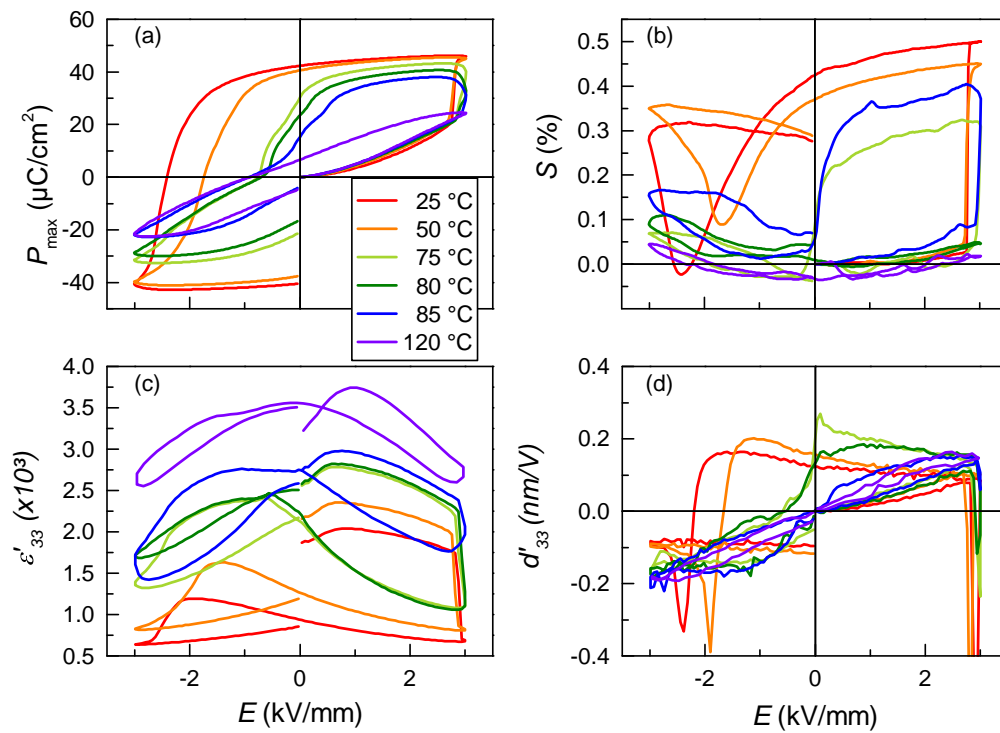


Abbildung A.6: Feldabhängige Hysteresen in <111>-Richtung für BNT-5,8BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d''_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

A.3 BNT-6,3BT

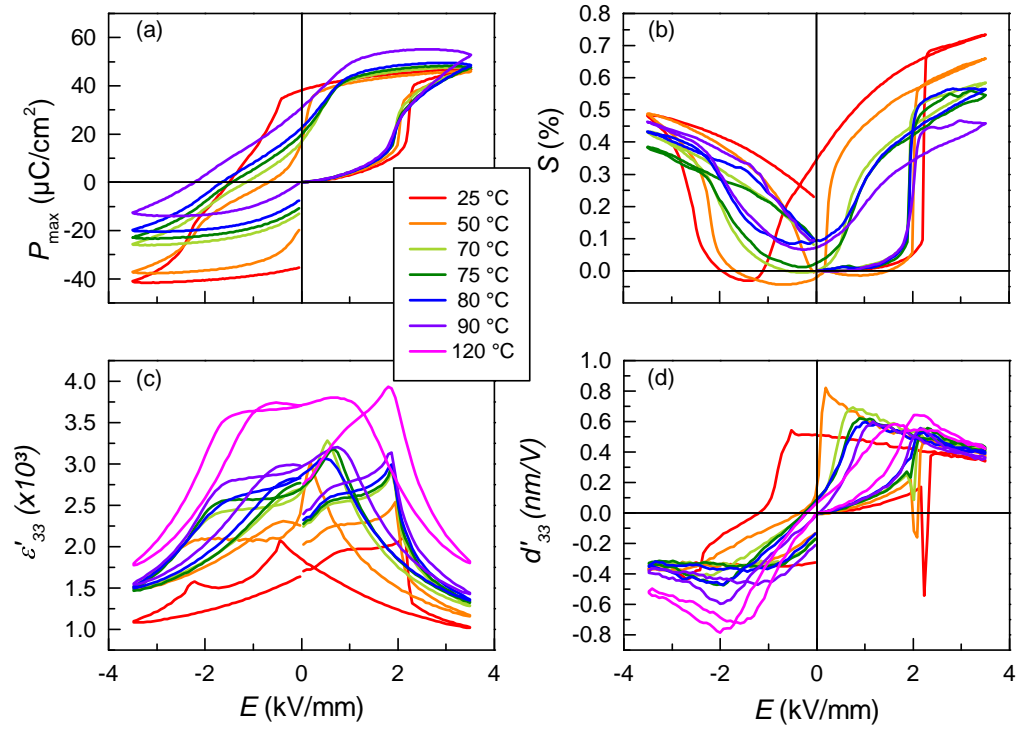


Abbildung A.7: Feldabhängige Hysteresen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung für BNT-6,3BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

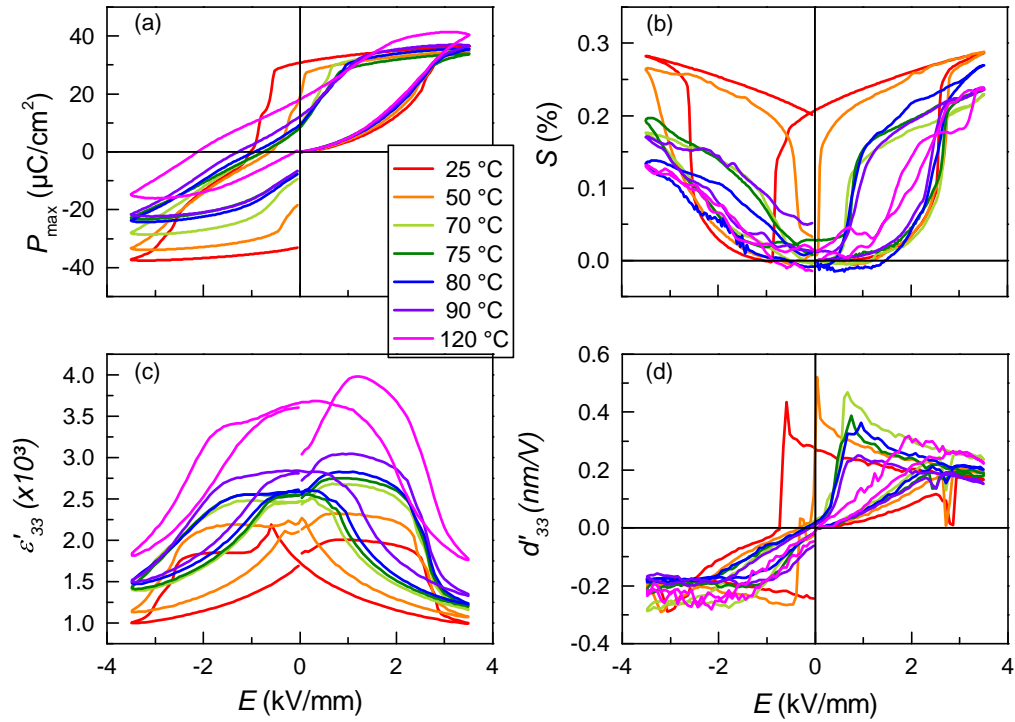


Abbildung A.8: Feldabhängige Hysterese in $\langle 110 \rangle$ -Richtung für BNT-6,3BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

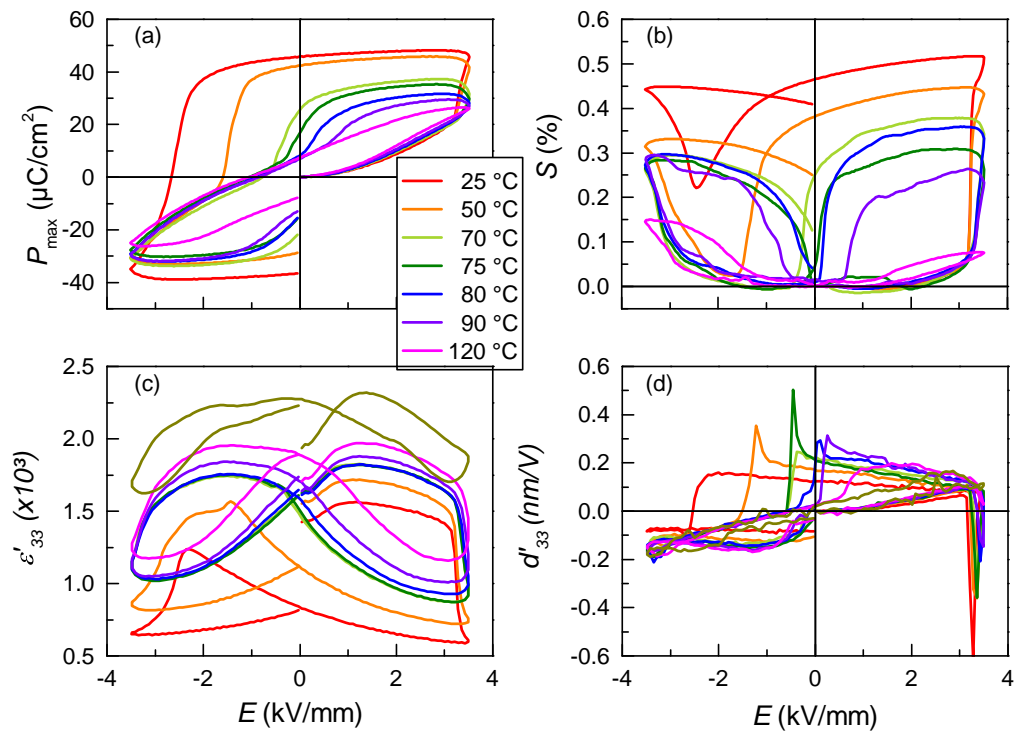


Abbildung A.9: Feldabhängige Hysterese in $\langle 111 \rangle$ -Richtung für BNT-6,3BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Minase, T.-F. Lu, B. Cazzolato, and S. Grainger. A review, supported by experimental results, of voltage, charge and capacitor insertion method for driving piezoelectric actuators. *Precision Engineering*, 34(4):692–700, 2010.
- [2] E. Benes, M. Gröschl, W. Burger, and M. Schmid. Sensors based on piezoelectric resonators. *Sensors and Actuators: A Physical*, 48:1–21, 1995.
- [3] D. Zhou, K. H. Lam, Y. Chen, Q. Zhang, Y. C. Chiu, H. Luo, J. Dai, and H. L. W. Chan. Lead-free piezoelectric single crystal based 1-3 composites for ultrasonic transducer applications. *Sensors and Actuators: A Physical*, 182:95–100, 2012.
- [4] EU Directive 2002/95/EC. Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). *Official Journal of the European Union*, L37:19–23, 2003.
- [5] EU Directive 2002/96/EC. Waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of the European Union*, L37:24–38, 2003.
- [6] E.-M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, and J. Rödel. Determination of depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 110(9):094108, 2011.
- [7] E. Sapper, S. Schaab, W. Jo, T. Granzow, and J. Rödel. Influence of electric fields on the depolarization temperature of Mn-doped $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 111(1):014105, 2012.
- [8] E. V. Colla and M. B. Weissman. Two-step phase changes in cubic relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 72(10):104106, 2005.
- [9] R. Waser, U. Böttger, and S. Tiedke. *Polar Oxides*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2005. Kapitel 11.
- [10] K. Rabe, Ch. H. Ahn, and J.-M. Triscone. *Physics of Ferroelectrics - A Modern Perspective*. Springer Verlag, Heidelberg, 2007. Kapitel 1.
- [11] D. Damjanovic. Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 82(4):1788–1797, 1997.
- [12] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, Oxford, 2001. Kapitel 4.
- [13] D. Damjanovic. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, 61(9):1267–1324, 1998.

- [14] N. Bar-Chaim, M. Brunstein, J. Grünberg, and A. Seidman. Electric field dependence of the dielectric constant for PZT ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 45(6):2398–2405, 1974.
- [15] E. I. Bondarenko, V. YU Topolov, and A. V. Turik. The role of 90° domain wall displacements in forming physical properties of perovskite ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics Letters*, 13(1):13–19, 1991.
- [16] Q. M. Zhang, W. Y. Pan, S. J. Jang, and L. E. Cross. Domain wall excitations and their contributions to the weak-signal response of doped lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 64(11):6445, 1988.
- [17] D. Damjanovic, M. Demartin, H. S. Shulman, M. Testorf, and N. Setter. Instabilities in the piezoelectric properties of ferroelectric ceramics. *Sensors and Actuators: A*, 53:353–360, 1996.
- [18] D. Damjanovic and M. Demartin. Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9:4943–4953, 1997.
- [19] S. E. Park and T. R. Shrout. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics*, 82(4):1804–1811, 1997.
- [20] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and S. N. Popov. Ferroelectrics with diffuse phase transitions. *Soviet Physics-Solid State*, 2:2684–94, 1961.
- [21] L. E. Cross. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 76(1):241–267, 1987.
- [22] L. E. Cross. Relaxor ferroelectrics: An overview. *Ferroelectrics*, 151(1):305–320, 1994.
- [23] G. A. Samara. The relaxational properties of compositionally disordered ABO₃ perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(9):R367–R411, 2003. DOI: 10.1088/0953-8984/15/9/202.
- [24] A. A. Bokov and Z.-G. Ye. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science*, 41:31–52, 2006.
- [25] V. V. Shvartsman and D. C. Lupascu. Lead-free relaxor ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(1):1–26, 2012.
- [26] A. A. Bokov, B. J. Rodriguez, X. Zhao, J.-H. Ko, S. Jesse, X. Long, W. Qu, T. H. Kim, J. D. Budai, A. N. Morozovska, S. Kojima, X. Tan, S. V. Kalinin, and Z.-G. Ye. Compositional disorder, polar nanoregions and dipole dynamics in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based relaxor ferroelectrics. *Zeitschrift für Kristallographie*, 226(2):99–107, 2011.
- [27] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat, and A. Morell. X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics. *Journal of Solid State Chemistry*, 91(2):350–361, 1991.

- [28] J. Chen, H. M. Chan, and M. P. Harmer. Ordering structure and dielectric properties of undoped and La/Na-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(4):593–598, 1989.
- [29] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, and A. Levstik. Electric-field-temperature phase diagram of the relaxor ferroelectric lanthanum-modified lead zirconate titanate. *Physical Review B*, 60(9):6420, 1999.
- [30] V. Westphal, W. Kleemann, and M. D. Glinchuk. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the „relaxor“ ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Physical Review Letters*, 68(6):847–850, 1992.
- [31] G. Burns and F. H. Dacol. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Solid State Communications*, 48(10):853–856, 1983.
- [32] A. Naberezhnov, S. Vakhrushev, B. Dorner, D. Strauch, and H. Moudden. Inelastic neutron scattering study of the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ at high temperatures. *The European Physical Journal B*, 11:13–20, 1999.
- [33] M. Yoshida, S. Mori, N. Yamamoto, Y. Uesu, and J. M. Kiat. TEM observation of polar domains in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Ferroelectrics*, 217(1):327–333, 1998.
- [34] I.-K. Jeong, T. W. Darling, J. K. Lee, Th. Proffen, R. H. Heffner, J. S. Park, K. S. Hong, W. Dmowski, and T. Egami. Direct observation of the formation of polar nanoregions in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using neutron pair distribution function analysis. *Physical Review Letters*, 94(14):147602, 2005.
- [35] M. D. Glinchuk and R. Farhi. A random field theory based model for ferroelectric relaxors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8:6985–6996, 1996.
- [36] A. A. Bokov. Ferroelectric domains and polar clusters in disordered structures. *Ferroelectrics*, 190(1):197–202, 1997.
- [37] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J. R. Gavarri, A. W. Hewat, and A. Morell. A structural model for the relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ at 5 K. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3:8159–8171, 1991.
- [38] P. B. Groszewicz, H. Breitzke, R. Dittmer, E. Sapper, W. Jo, G. Buntkowsky, and J. Rödel. Nanoscale phase quantification in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ relaxor ferroelectrics by means of ^{23}Na NMR. *Physical Review B*, 90(220104), 2014.
- [39] A. E. Glazounov and A. K. Tagantsev. Direct evidence for Vögel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, 73(6):856–858, 1998.
- [40] Z.-G. Ye and H. Schmid. Optical, dielectric and polarization studies of the electric field-induced phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Ferroelectrics*, 145(1):83–108, 1993.

- [41] K. Uchino and S. Nomura. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*, 44(1):55–61, 2011.
- [42] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik. New ferroelectrics of complex composition. *Soviet Physics-Solid State*, 2(11):2651–2654, 1961.
- [43] G. A. Smolenskii and V. A. Isupov. Segnetoelektricheskie svoista tverdykh rastvorov stan-nata bariya v titanate bariya. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 24(8):1375–1386, 1954.
- [44] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig. Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 46:8003–8006, 1992.
- [45] O. Kircher, B. Schiener, and R. Böhmer. Long-lived dynamic heterogeneity in a relaxor ferroelectric. *Physical Review Letters*, 81(20), 1998.
- [46] E. V. Colla, D. Vigil, J. Timmerwilke, M. B. Weissman, D. Viehland, and B. Dkhil. Stability of glassy and ferroelectric states in the relaxors $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -12% PbTiO_3 . *Physical Review B*, 75(21):214201, 2007.
- [47] Z. G. Ye. Relaxor ferroelectric complex perovskites: Structure, properties and phase transitions. *Key Engineering Materials*, 155-156:81–122, 1998.
- [48] Y. Imry and S. Ma. Random-field instability of the ordered state of continuous symmetry. *Physical Review Letters*, 35(21):1399–1401, 1975.
- [49] R. Blinc, A. Dolinsek, B. Gregorovic, B. Zalar, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik, and R. Pirc. Local polarization distribution and Edwards-Anderson order parameter of relaxor ferroelectrics. *Physical Review Letters*, 83(2):424–427, 1999.
- [50] R. Pirc and R. Blinc. Spherical random-bond-random-field model of relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 60(19):13470–13478, 1999.
- [51] R. Pirc, R. Blinc, and V. S. Vikhnin. Effect of polar nanoregions on giant electrostriction and piezoelectricity in relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 69(21):212105, 2004.
- [52] R. Pirc, B. Tadic, and R. Blinc. Random-field smearing of the proton-glass transition. *Physical Review B*, 36(16):8607–8615, 1987.
- [53] W. D. Callister and D. G. Rethwisch. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung*. Wiley, 2012.
- [54] H.-J. Bargel and G. Schulze. *Werkstoffkunde*. Springer Vieweg, 2012. Kapitel 6: Anorganische nichtmetallische Werkstoffe.
- [55] A. Kittel. *Festkörperphysik*. Springer, Oldenburg, 2005. Vorlesungsskript: Kapitel 2.
- [56] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press Limited, 1971. Kapitel 6: Properties of PbTiO_3 and PbZrO_3 . Kapitel 7: Solid solutions of $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_3$.

- [57] S.-F. Liu, S. E. Park, T. R. Shrout, and L. E. Cross. Electric field dependence of piezoelectric properties for rhombohedral $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.045PbTiO_3 single crystals. *Journal of Applied Physics*, 85(5):2810–2814, 1999.
- [58] W. W. Cao and L. E. Cross. Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate-lead titanate solid solution. *Physical Review B*, 47(9):4825–4830, 1993.
- [59] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura. Phase transitions in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Ferroelectrics*, 37(1):579–582, 2011.
- [60] S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, and A. S. Bhalla. Morphotropic phase-boundary in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Materials Letters*, 8(6-7):253–255, 1989.
- [61] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, and Z. G. Ye. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Physical Review B*, 66(5):054104, 2002.
- [62] D. Damjanovic. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(10):2663–2676, 2005.
- [63] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S. E. Park. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Applied Physics Letters*, 74(14):2059–2061, 1999.
- [64] L. Bellaiche, A. García, and D. Vanderbilt. Finite-temperature properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys from first principles. *Physical Review Letters*, 84(23):5427–5430, 2000.
- [65] D. Vanderbilt and M. H. Cohen. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. *Physical Review B*, 63(9):094108, 2001.
- [66] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, S. E. Park, L. E. Cross, and Z. Zhong. Polarization rotation via a monoclinic phase in the piezoelectric $92\% \text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $8\% \text{PbTiO}_3$. *Physical Review Letters*, 86(17):3891–3894, 2001.
- [67] Z. G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, and G. Shirane. Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric/ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Physical Review B*, 64(184114), 2001.
- [68] H. X. Fu and R. E. Cohen. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. *Nature*, 403(6767):281–283, 2000.
- [69] B. Noheda. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(1):27–34, 2002.
- [70] L. Bellaiche, A. García, and D. Vanderbilt. Electric-field induced polarization paths in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys. *Physical Review B*, 64(06103), 2001.

- [71] S. Wada, S. Suzuki, T. Noma, T. Suzuki, M. Osada, M. Kakihana, S. E. Park, L. E. Cross, and T. R. Shrout. Enhanced piezoelectric property of barium titanate single crystals with engineered domain configurations. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 38(9B):5505–5511, 1999.
- [72] Y. M. Jin, Y. U. Wang, and A. G. Khachaturyan. Conformal miniaturization of domains with low domain-wall energy: Monoclinic ferroelectric states near the morphotropic phase boundaries. *Physical Review Letters*, 91(19):197601, 2003.
- [73] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachaturyan, J. F. Li, and D. Viehland. Adaptive ferroelectric states in systems with low domain wall energy: Tetragonal microdomains. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3629–3640, 2003.
- [74] D. Damjanovic. A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension. *Applied Physics Letters*, 97(6):062906, 2010.
- [75] W. Ge, C. Luo, Q. Zhang, C. P. Devreugd, Y. Ren, J. Li, H. Luo, and D. Viehland. Ultrahigh electromechanical response in $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ single-crystals via polarization extension. *Journal of Applied Physics*, 111(9):093508, 2012.
- [76] W. Ge, C. Luo, Q. Zhang, Y. Ren, J. Li, H. Luo, and D. Viehland. Evolution of structure in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals with BaTiO_3 . *Applied Physics Letters*, 105(16):162913, 2014.
- [77] C. Ma, H. Z. Guo, S. P. Beckman, and X. L. Tan. Creation and destruction of morphotropic phase boundaries through electrical poling: A case study of lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoelectrics. *Physical Review Letters*, 109(10):107602, 2012. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.107602>.
- [78] S. Wada, K. Muraoka, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and H. Kumagai. Enhanced piezoelectric properties of potassium niobate single crystals with fine engineered domain configurations. *Materials Science and Engineering: B*, 120(1-3):186–189, 2005.
- [79] M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter. Electric-field-, temperature-, and stress-induced phase transitions in relaxor ferroelectric single crystals. *Physical Review B*, 73(1):014115, 2006.
- [80] M. Budimir, D. Damjanovic, and N. Setter. Piezoelectric anisotropy-phase transition relations in perovskite single crystals. *Journal of Applied Physics*, 94(10):6753–6761, 2003.
- [81] S. Wada, S. E. Park, L. E. Cross, and T. R. Shrout. Domain configuration and ferroelectric related properties of relaxor based single crystals. *Journal of Korean Physical Society*, 32:1290–1293, 1998.
- [82] S. E. Park and T. R. Shrout. Relaxor based ferroelectric single crystals for electro-mechanical actuators. *Materials Research Innovations*, 1:20–25, 1997.

- [83] M. Davis, D. Damjanovic, D. Hayem, and N. Setter. Domain engineering of the transverse piezoelectric coefficient in perovskite ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 98(1):014102, 2005.
- [84] S. Roberts. Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate. *Physical Review*, 71(12):890–895, 1947.
- [85] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 30(9B):2236–2239, 1991.
- [86] A. Simon and J. Ravez. Lead-free relaxors with "TTB" structure containing either lanthanum or bismuth. *Physica Status Solidi (A)*, 199(3):541–545, 2003.
- [87] W. Jiang, W. Cao, X. Yi, and H. Chen. The elastic and piezoelectric properties of tungsten bronze ferroelectric crystals $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and $(\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. *Journal of Applied Physics*, 97(9):094106, 2005.
- [88] L. E. Cross and R. C. Pohanka. Ferroelectricity in bismuth oxide type layer structure compounds. *Materials Research Bulletin*, 6(10):939–949, 1971.
- [89] S.-T. Zhang, A. B. Kouna, E. Aulbach, H. Ehrenberg, and J. Rödel. Giant strain in lead-free piezoceramics $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system. *Applied Physics Letters*, 91(11):112906, 2007.
- [90] S. Teranishi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tawa, and S. Mori. Giant strain in lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based single crystals. *Applied Physics Letters*, 92(18):182905, 2008.
- [91] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura. Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432(7013):84–87, 2004.
- [92] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 87(18):182905, 2005.
- [93] W. Liu and X. Ren. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical Review Letters*, 103(25):257602, 2009.
- [94] G. O. Jones and P. A. Thomas. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Acta Crystallographica Section B*, 58(2):168–178, 2002.
- [95] A. M. Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica, Section B*, B28:3384–3392, 1972.
- [96] S. Gorfman and P. A. Thomas. Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Journal of Applied Crystallography*, 43(6):1409–1414, 2010.

- [97] E. Aksel, J. S. Forrester, J. L. Jones, P. A. Thomas, K. Page, and M. R. Suchomel. Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Applied Physics Letters*, 98(15):152901, 2011.
- [98] W. Ge, C. P. Devreugd, D. Phelan, Q. Zhang, M. Ahart, J. Li, H. Luo, L. A. Boatner, D. Viehland, and P. M. Gehring. Lead-free and lead-based ABO_3 perovskite relaxors with mixed-valence A-site and B-site disorder: Comparative neutron scattering structural study of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Physical Review B*, 88(17):144115, 2013.
- [99] I. Levin and I. M. Reaney. Nano- and mesoscale structure of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$: A TEM Perspective. *Advanced Functional Materials*, 22(16):3445–3452, 2012.
- [100] C.-S. Tu, I. G. Siny, and V. H. Schmidt. Sequence of dielectric anomalies and high-temperature relaxation behavior in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. *Physical Review B*, 49(17):11550–11559, 1994.
- [101] B. N. Rao, R. Datta, S. S. Chandrashekar, D. K. Mishra, V. Sathe, A. Senyshyn, and R. Ranjan. Local structural disorder and its influence on the average global structure and polar properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Physical Review B*, 88(22):224103, 2013.
- [102] M. Matsuura, H. Iida, K. Hirota, K. Ohwada, Y. Noguchi, and M. Miyayama. Damped soft phonons and diffuse scattering in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$. *Physical Review B*, 87(6):064109, 2013.
- [103] S. Zhao, G. Li, A. Ding, T. Wang, and Q. Yin. Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead free ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(10):2277–2281, 2006.
- [104] E. A. Patterson and D. P. Cann. Relaxor to ferroelectric transitions in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(11):3509–3513, 2012.
- [105] Y. Hiruma, Y. Watanabe, H. Nagata, and T. Takenaka. Phase transition temperatures of divalent and trivalent ions substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Key Engineering Materials*, 350:93–96, 2007.
- [106] B. Wylie-van Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter, and J. Trodahl. Structural complexity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 as revealed by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 82(10):104112, 2010.
- [107] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H. J. Kleebe, A. J. Bell, and J. Rödel. On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -6 mol% BaTiO_3 . *Journal of Applied Physics*, 110(7):074106, 2011.
- [108] R. Ranjan and A. Dwiwedi. Structure and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$: $0 \leq x \leq 0.10$. *Solid State Communications*, 135(6):394–399, 2005.

- [109] R. Garg, B. N. Rao, A. Senyshyn, P. S. R. Krishna, and R. Ranjan. Lead-free piezoelectric system $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$: Equilibrium structures and irreversible structural transformations driven by electric field and mechanical impact. *Physical Review B*, 88(1):014103, 2013.
- [110] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, Xiaoli Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic, and J. Rödel. Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 109(1):014110, 2011.
- [111] J. E. Daniels, W. Jo, J. Rödel, and J. L. Jones. Electric-field-induced phase transformation at a lead-free morphotropic phase boundary: Case study in a 93% $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-7%BaTiO}_3$ piezoelectric ceramic. *Applied Physics Letters*, 95(3):32904, 2009.
- [112] H. Simons, J. Daniels, W. Jo, R. Dittmer, A. Studer, M. Avdeev, J. Rödel, and M. Hoffman. Electric-field-induced strain mechanisms in lead-free 94% $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-6%BaTiO}_3$. *Applied Physics Letters*, 98(8):082901, 2011.
- [113] M. Hinterstein, L. A. Schmitt, M. Hoelzel, W. Jo, J. Rödel, H. J. Kleebe, and M. Hoffman. Cyclic electric field response of morphotropic $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics. *Applied Physics Letters*, 106(22):222904, 2015.
- [114] W. Jo and J. Rödel. Electric-field-induced volume change and room temperature phase stability of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}x$ mol. % BaTiO_3 piezoceramics. *Applied Physics Letters*, 99(4):042901, 2011.
- [115] C. Ma, H. Guo, and X. Tan. A new phase boundary in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ revealed via a novel method of electron diffraction analysis. *Advanced Functional Materials*, 23(42):5261–5266, 2013.
- [116] A. Li, J. Wu, S. Qiao, W. Wu, B. Wu, D. Xiao, and J. Zhu. Microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.50+x}\text{Na}_{0.50})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics with bismuth nonstoichiometry. *Physica Status Solidi (A)*, 209(7):1213–1218, 2012.
- [117] M. Spreitzer, M. Valant, and D. Suvorov. Sodium deficiency in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Journal of Materials Chemistry*, 17(2):185–192, 2007.
- [118] K. Ishii, D. Isshiki, Y. Ohki, H. Nishikawa, and M. Takiyama. Role of point defects in dielectric breakdown of SiO_2 formed by plasma-enhanced chemical vapor deposition of tetraethoxysilane. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(1R):205–211, 1995.
- [119] W. Ge, H. Cao, C. DeVreugd, J. Li, D. Viehland, Q. Zhang, and H. Luo. Influence of BaTiO_3 content on the structure and properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(9):3084–3087, 2011.
- [120] J. J. Yao, L. Yan, W. W. Ge, L. A. Luo, J. F. Li, D. Viehland, Q. H. Zhang, and H. S. Luo. Evolution of domain structures in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ single crystals with BaTiO_3 . *Physical Review B*, 83(5):054107, 2011. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.054107>.

- [121] W. W. Ge, Q. H. Zhang, Z. G. Wang, J. J. Yao, J. F. Li, H. S. Luo, and D. Viehland. In-situ X-ray diffraction study of an electric field induced phase transition and giant strain in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\%\text{BaTiO}_3$ lead-free single crystals. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 5(9):356–358, 2011.
- [122] L. Luo, W. Ge, J. Li, D. Viehland, C. Farley, R. Bodnar, Q. Zhang, and H. Luo. Raman spectroscopic study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $x\%\text{BaTiO}_3$ single crystals as a function of temperature and composition. *Journal of Applied Physics*, 109(11):113507, 2011.
- [123] J. E. Daniels, W. Jo, J. Rödel, D. Rytz, and W. Donner. Structural origins of relaxor behavior in a $0.96(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 0.04BaTiO_3 single crystal under electric field. *Applied Physics Letters*, 98(25):252904, 2011.
- [124] J. Yao, N. Monsegue, M. Murayama, W. Leng, W. T. Reynolds, Q. Zhang, H. Luo, J. Li, W. Ge, and D. Viehland. Role of coexisting tetragonal regions in the rhombohedral phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{at.}\%\text{BaTiO}_3$ crystals on enhanced piezoelectric properties on approaching the morphotropic phase boundary. *Applied Physics Letters*, 100(1):012901, 2012.
- [125] Y.-M. Chiang, G. W. Farrey, and A. N. Soukhovjak. Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family. *Applied Physics Letters*, 73(25):3683–3685, 1998.
- [126] S. E. Park and S.-J. Chung. Nonstoichiometry and the long-range cation ordering in crystals of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(10):2641–2647, 1994.
- [127] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, and T. V. Kruzina. X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 40(1):75–77, 1982.
- [128] G. Xu, Z. Duan, X. Wang, and D. Yang. Growth and some electrical properties of lead-free piezoelectric crystals $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 prepared by a Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2):113 – 119, 2005.
- [129] Y. Hosono, Harada. K., and Y. Yamashita. Crystal growth and electrical properties of lead-free piezoelectric material $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(9B):5722–5726, 2001.
- [130] S. E. Park, S. J. Chung, and I. T. Kim. Ferroic phase transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(5):1290–1296, 1996.
- [131] Wenwei Ge, Hong Liu, Xiangyong Zhao, Xiaoming Pan, Tianhou He, Di Lin, Haiqing Xu, and Haosu Luo. Growth and characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric crystal by the TSSG method. *Journal of Alloys and Compounds*, 456(1 - 2):503 – 507, 2007.
- [132] Q. Zhang, Y. Zhang, F. Wang, Y. Wang, D. Lin, X. Zhao, H. Luo, W. Ge, and D. Viehland. Enhanced piezoelectric and ferroelectric properties in Mn-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 single crystals. *Applied Physics Letters*, 95(10):102904, 2009.

- [133] Q. Zhang, X. Zhao, R. Sun, and H. Luo. Crystal growth and electric properties of lead-free NBT-BT at compositions near the morphotropic phase boundary. *Physica Status Solidi A*, 208(5):1012–1020, 2011.
- [134] H. Onozuka, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, and M. Miyayama. Crystal growth and characterization of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 single crystals obtained by a Top-Seeded Solution Growth method under high-pressure oxygen atmosphere. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(9):09NE07, 2011.
- [135] M. Woll, M. Burianek, D. Klimm, S. Gorfman, and M. Mühlberg. Characterization of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ grown by the TSSG method. *Journal of Crystal Growth*, 401:351–354, 2014.
- [136] K.-S. Moon, D. Rout, H.-Y. Lee, and S.-J. L. Kang. Solid state growth of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 single crystals and their enhanced piezoelectric properties. *Journal of Crystal Growth*, 317(1):28–31, 2011.
- [137] S.-J. L. Kang, J.-H. Park, S.-Y. Ko, and H.-Y. Lee. Solid-state conversion of single crystals: The principle and the state-of-the-art. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(2):347–360, 2015.
- [138] C. Ma and X. Tan. Phase diagram of unpoled lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{TiO}_3$ ceramics. *Solid State Communications*, 150(33-34):1497–1500, 2010.
- [139] C. Luo, W. Ge, Q. Zhang, J. Li, H. Luo, and D. Viehland. Crystallographic direction dependence of direct current field induced strain and phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\%\text{BaTiO}_3$ single crystals near the morphotropic phase boundary. *Applied Physics Letters*, 101(14):141912, 2012.
- [140] G. Xu, D. Yang, K. Chen, D. A. Payne, and J. F. Carroll. Growth, domain dynamics and piezoelectric properties of some lead-free ferroelectric crystals. *Journal of Electroceramics*, 24(3):226–230, 2009.
- [141] X. Li and H. Luo. The growth and properties of relaxor-based ferroelectric single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10):2915–2928, 2010.
- [142] W. Ge, J. Yao, C. DeVreugd, J. Li, D. Viehland, Q. Zhang, and H. Luo. Electric field dependent phase stability and structurally bridging orthorhombic phase in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\%\text{BaTiO}_3$ crystals near the MPB. *Solid State Communications*, 151(1):71–74, 2011.
- [143] W. Ge, H. Liu, X. Zhao, X. Li, X. Pan, D. Lin, H. Xu, X. Jiang, and H. Luo. Orientation dependence of electrical properties of $0.96\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.04BaTiO_3 lead-free piezoelectric single crystal. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 95(3):761–767, 2009.
- [144] W. Ge, H. Liu, X. Zhao, B. Fang, X. Li, F. Wang, D. Zhou, P. Yu, X. Pan, D. Lin, and H. Luo. Crystal growth and high piezoelectric performance of $0.95\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.05BaTiO_3 lead-free ferroelectric materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(11):115403, 2008.

- [145] C. Chao, X. Jiang, Y. Li, F. Wang, Q. Zhang, and H. Luo. Growth and electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free single crystal with morphotropic phase boundary composition. *Journal of Applied Physics*, 108(12):124106, 2010.
- [146] J. B. Babu, G. Madeswaran, X. L. Chen, and R. Dhanasekaran. Effect of oxygen vacancies on ferroelectric behavior of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 single crystals. *Materials Science and Engineering B*, 156(1-3):36–41, 2009.
- [147] K. Yanai, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Kurushima, and S. Mori. Enhanced polarization switching in ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals by defect control. *Physica Status Solidi (A)*, 210(4):791–795, 2013.
- [148] X. Yi, H. Chen, W. Cao, M. Zhao, D. Yang, G. Ma, C. Yang, and J. Han. Flux growth and characterization of lead-free piezoelectric single crystal $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$. *Journal of Crystal Growth*, 281(2-4):364–369, 2005.
- [149] Y. Noguchi, I. Tanabe, M. Suzuki, and M. Miyayama. High-quality single crystal growth of Bi-based perovskite ferroelectrics based on defect chemistry. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(9):994–1001, 2008.
- [150] L. A. Schmitt, J. Kling, M. Hinterstein, M. Hoelzel, W. Jo, H. J. Kleebe, and H. Fuess. Structural investigations on lead-free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based piezoceramics. *Journal of Materials Science*, 46(12):4368–4376, 2011.
- [151] B. J. Fang, K. Qian, F. F. Miao, N. Y. Yuan, J. N. Ding, X. Y. Zhao, H. Q. Xu, and H. S. Luo. Structural, optical and improved electrical properties of relaxor-based single crystals after poling. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(6):1949–1954, 2012.
- [152] D. J. Franzbach, Y. J. Gu, L. Q. Chen, and K. G. Webber. Electric field-induced tetragonal to orthorhombic phase transitions in $[110]_c$ -oriented BaTiO_3 single crystals. *Applied Physics Letters*, 101(23):232904, 2012.
- [153] N. Balke, H. Kungl, T. Granzow, D. C. Lupascu, M. J. Hoffmann, and J. Rödel. Bipolar fatigue caused by field screening in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(12):3869, 2007.
- [154] A. L. Kholkin, E. L. Colla, A. K. Tagantsev, D. V. Taylor, and N. Setter. Fatigue of piezoelectric properties in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films. *Applied Physics Letters*, 68(18):2577, 1996.
- [155] A.S. Kewitsch, A. Saito, and A. Yariv. Optical and electrical Barkhausen noise induced by recording ferroelectric domain holograms. *Journal of the Optical Society of America B*, 12(8):1460–1467, 1995.
- [156] T. Granzow, U. Dörfler, Th. Woike, M. Wöhlecke, R. Pankrath, M. Imlau, and W. Kleemann. Evidence of random electric fields in the relaxor-ferroelectric $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$. *Europhysics Letters*, 57(4):597–603, 2002.

- [157] H. Zhang, Q. Zhang, X. Zhao, X. Li, D. Wang, and H. Luo. Optical dispersion and inter-band transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\%$ BaTiO_3 lead-free relaxor ferroelectric single crystals. *Applied Physics Letters*, 102(20):202904, 2013.
- [158] Z. Luo, J. Glaum, T. Granzow, W. Jo, R. Dittmer, M. Hoffman, and J. Rödel. Bipolar and unipolar fatigue of ferroelectric BNT-based lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(2):529–535, 2011.
- [159] W. Jo, J. Daniels, D. Damjanovic, W. Kleemann, and J. Rödel. Two-stage processes of electrically induced-ferroelectric to relaxor transition in $0.94(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 . *Applied Physics Letters*, 102(19):192903, 2013.
- [160] Wook Jo. nicht veröffentlicht, 2012. private Notizen.
- [161] G. Picht, J. Töpfer, and E. Hennig. Structural properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(16):3445–3453, 2010.
- [162] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *Journal of Applied Physics*, 68(6):2916–2921, 1990.
- [163] W. Jo and J. Rödel. Electric-field-induced volume change and room temperature phase stability of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - x mol.% BaTiO_3 piezoceramics. *Applied Physics Letters*, 99(4):042901, 2011.
- [164] Florian Schader. nicht veröffentlicht, 2011. private Notizen.
- [165] T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma. Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(5):3787–3801, 2008.
- [166] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka. Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 105(8):084112, 2009.
- [167] E. Sapper, N. Novak, W. Jo, T. Granzow, and J. Rödel. Electric-field-temperature phase diagram of the ferroelectric relaxor system $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ doped with manganese. *Journal of Applied Physics*, 115(19):194104, 2014.
- [168] R. Dittmer, W. Jo, E. Aulbach, T. Granzow, and J. Rödel. Frequency-dependence of large-signal properties in lead-free piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 112(1):014101, 2012.
- [169] Eva Sapper. *Lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$: The impact of relaxor characteristics and induced long range order on piezoelectric properties*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [170] D. Schneider, Wook Jo, J. Rödel, D. Rytz, and T. Granzow. Anisotropy of ferroelectric behavior of $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ single crystals across the morphotropic phase boundary. *Journal of Applied Physics*, 116(4):044111, 2014.

- [171] S. Schaab and T. Granzow. Temperature dependent switching mechanism of $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ investigated by small and large signal measurements. *Applied Physics Letters*, 97(13):132902, 2010.
- [172] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, and A. Levstik. Crossover from glassy to inhomogenous-ferroelectric nonlinear dielectric response in relaxor ferroelectrics. *Physical Review Letters*, 84(25):5892, 2000.
- [173] F. Xu, S. Trolier-McKinstry, W. Ren, B. Xu, Z. L. Xie, and K. J. Hemker. Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films. *Journal of Applied Physics*, 89(2):1336, 2001.
- [174] Y. Masuda. Variation of dielectric constant affected by domain structure and electric-field-induced strain in ferroelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(9B):5549–5554, 1994.
- [175] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, and J. Rödel. Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications - status and perspective. *Journal of Electroceramics*, 29(1):71–93, 2012.
- [176] D. Damjanovic. Comments on origins of enhanced piezoelectric properties in ferroelectrics. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 56(8):1574–1585, 2009.
- [177] H. Zhang, H. Deng, C. Chen, L. Li, D. Lin, X. Li, X. Zhao, H. Luo, and J. Yan. Chemical nature of giant strain in Mn-doped $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 lead-free ferroelectric single crystals. *Scripta Materialia*, 75:50–53, 2014.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einheitszellen von ABO_3 : (a) kubisch paraelektrisch mit $P_S = 0$, (b) tetragonal ferroelektrisch mit $P_S \neq 0$ und (c) rhomboedrisch ferroelektrisch mit $P_S \neq 0$. . .	3
2.2	Die freie Energie F als Funktion des Ordnungsparameters P . Für $T > T_C$ existiert nur einen stabiler Zustand, für $T < T_C$ existieren zwei.	4
2.3	Entstehung einer multi-Domänenstruktur.	5
2.4	Hystereseverhalten von $P(E)$, $S(E)$, ϵ_{33} und d_{33}	6
2.5	(a) Polare Nanoregionen in kubischer Matrix, (b) kleine ferroelektrische Domänen (nach [24]).	10
2.6	Die charakteristischen Eigenschaften eines ferroelektrischen Relaxors, am Beispiel von PMN. (a) frequenzabhängige Permittivität, (b) Entwicklung der Polarisationshysterese mit der Temperatur, (c) fehlende Linienaufspaltung in Röntgenexperimenten und fehlende Doppelbrechung bei Kühlung des Systems (nach [21]).	11
2.7	Permittivität und charakteristische Temperaturen. In Bild (a) ist die Permittivität einer ohne Feld gekühlten Probe dargestellt (ZF), in Bild (b) die einer unter Feld geheizten Probe und in Bild (c) die einer mit Feld gekühlten Probe [23]. ©IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.	13
2.8	Exemplarische Lage der Hauptebenen in einem kubischen System: a) (001), b) (110) und c) (111)	18
2.9	Pulverdiffraktogramm mit monochromatischem Licht.	19
2.10	Laue Muster a) (001)-Ebene, b) (110)-Ebene und c) (111)-Ebene.	19
2.11	Schematisches Phasendiagramm von PZT. HT steht für die „Hochtemperatur“ und LT für die „Niedertemperatur“ rhomboedrische Phase bei hohem Zr-Gehalt. Bei niedrigem Zr-Gehalt ist das System tetragonal. Getrennt werden die beiden Phasen durch die vertikal verlaufende MPG (gemäß [56]).	21
2.12	(a) In einem rhomboedrischen System gibt es acht mögliche Orientierungen für die spontane Polarisation. (b) Vier Orientierungen bleiben nach Feldanlegen in [001]-Richtung. (c) Nach Polen in [111]-Richtung bleibt eine mögliche Richtung. (d) Nach Polen in [110]-Richtung bleiben zwei Orientierungen möglich.	24
2.13	Entwicklung der Phasen und MPG in Abhängigkeit von Polungsfeld und BT Gehalt. Der piezoelektrische Koeffizient d_{33} als Funktion des Polungsfeldes ist für (a) $x = 0,055$ (b) $x = 0,06$ und (c) $x = 0,07$ dargestellt. (d) d_{33} in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei $E_{pol} = 6,5$ kV/mm. (e) Das entwickelte E_{pol} vs. x Phasendiagramm. FE steht für ferroelektrisch. Die grünen Flächen heben die R3c/P4mm MPG, welche erhöhte piezoelektrische Eigenschaften verursacht, hervor. Reprinted figure with permission from [77]. Copyright 2016 by the American Physical Society.	28
2.14	Mit PFM beobachtete ferroelektrische Domänen von $\langle 001 \rangle$ -orientiertem BNT, BNT-4,5BT und BNT-5,5BT. Reprinted figure with permission from [120]. Copyright 2016 by the American Physical Society.	31

3.1	Skizze eines TSSG Aufbaus.	34
3.2	Aufbau für die Orientierung von Einkristallen mittels Lauemessung.	35
3.3	Goniometer mit Probe an Diamantdrahtsäge.	36
3.4	TSDC Aufbau: 1) Ofen, 2) unterer Silberkontakt, 3) Blattfeder, 4) oberer Kontakt, 5) Temperaturregelung, 6) Thermoelement.	38
3.5	Bestimmung von T_d aus den TSCD Kurven.	39
3.6	Schematischer Aufbau einer Sawyer Tower Schaltung.	39
3.7	Anregungssignal für die Großsignalmessungen.	40
3.8	'virtual ground' Methode gemäß [9].	40
4.1	(a): BNT-3,6BT Kristall, (b): BNT-5,8BT.	43
4.2	Pulverdiffraktogramm von BNT-100xBT Einkristallen mit $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$	45
4.3	Vergrößerter Teilausschnitt des Diffraktogramms aus 4.2.	46
4.4	Polungszyklen gemessen mit 100 mHz (a) BNT-3,6BT, (b) BNT-5,8BT und (c) BNT-8,8BT.	47
4.5	Dehnung im Polungszyklus gemessen mit 100 mHz (a) BNT-3,6BT, (b) BNT-5,8BT und (c) BNT-8,8BT.	48
4.6	BNT-8,8BT, <001>-Richtung: 6 Polarisationszyklen hintereinander ausgehend von einem ungepolten Zustand (a), zwei Zyklen unter Laserbestrahlung (b).	55
4.7	Korrigierte Hysteresekurve gemessen während Laserbestrahlung.	56
4.8	$\epsilon'(T)$ in <001>-Richtung an gepolten sowie ungepolten Proben: (a) BNT-3,6BT, (b) BNT-5,8BT, (c) BNT-6,3BT und (d) BNT-8,8BT.	57
4.9	$\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ von BNT-3,6BT, gemessen unter einer Heizrate von 2 K/min. Obere Zeile (a-c) ungepolte Proben, untere Reihe (d-f) gepolte Proben. 1. Spalte (a) und (d) <001>-Richtung, 2. Spalte (b) und (e) <110>-Richtung, 3. Spalte (c) und (f) <111>-Richtung. Die Pfeile geben die Richtung der ansteigenden Frequenz von 1 kHz bis 100 kHz an.	58
4.10	$\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ von BNT-5,8BT gemessen unter einer Heizrate von 2 K/min. Obere Zeile (a-c) ungepolte Proben, untere Reihe (d-f) gepolte Proben. 1. Spalte (a) und (d) <001>-Richtung, 2. Spalte (b) und (e) <110>-Richtung, 3. Spalte (c) und (f) <111>-Richtung. Die Pfeile geben die Richtung der ansteigenden Frequenz von 1 kHz bis 100 kHz an.	59
4.11	$\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ von BNT-6,3BT, gemessen unter einer Heizrate von 2 K/min. Obere Zeile (a-c) ungepolte Proben, untere Reihe (d-f) gepolte Proben. 1. Spalte (a) und (d) <001>-Richtung, 2. Spalte (b) und (e) <110>-Richtung, 3. Spalte (c) und (f) <111>-Richtung. Die Pfeile geben die Richtung der ansteigenden Frequenz von 1 kHz bis 100 kHz an.	60
4.12	$\epsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$ von BNT-8,8BT, gemessen unter einer Heizrate von 2 K/min. Obere Zeile (a-c) ungepolte Proben, untere Reihe (d-f) gepolte Proben. 1. Spalte (a) und (d) <001>-Richtung, 2. Spalte (b) und (e) <110>-Richtung, 3. Spalte (c) und (f) <111>-Richtung. Die Pfeile geben die Richtung der ansteigenden Frequenz von 1 kHz bis 100 kHz an.	61

4.13 Vergleich der Permittivität von $\langle 111 \rangle$ -orientierten Einkristallen mit Polykristallen ähnlicher Zusammensetzung bei 1 kHz. (a) - (d) ungepolte Proben, (e) - (h) gepolte Proben.	64
4.14 Vergleich der richtungs- und zusammensetzungsabhängigen Übergangstemperatur.	65
4.15 Permittivität und Verlustwinkel vor Polung (a) und (c) und nach Polung (b) und (d). Gemessen bei 30 °C mit einer Frequenz von 1 kHz.	66
4.16 Frequenzabhängigkeit der Permittivität in ungepolten (schwarz) und gepolten (blau) Proben. Ermittelt wurde die Differenz von ϵ' ($f = 1$ kHz) und ϵ' ($f = 100$ kHz). Aufgetragen sind die Differenzen als Funktion des BT-Gehaltes.	68
4.17 Depolarisationsstrom für (a) BNT-3,6BT, (b) BNT-5,8BT und (c) BNT-6,3BT.	69
4.18 Aus dem Depolarisationsstrom berechnete Gesamtpolarisation für a) BNT-3,6BT, b) BNT-5,8BT und c) BNT-6,3BT.	69
4.19 BNT-3,6BT: Ferroelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$	73
4.20 BNT-3,6BT: Piezoelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$	74
4.21 BNT-3,6BT: Ferroelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$	77
4.22 BNT-3,6BT: Piezoelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$	77
4.23 BNT-5,8BT: Ferroelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$	78
4.24 BNT-5,8BT: Piezoelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$	79
4.25 BNT-5,8BT: Ferroelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$	81
4.26 BNT-5,8BT: Piezoelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$	82
4.27 BNT-6,3BT: Ferroelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$	83
4.28 BNT-6,3BT: Piezoelektrische Größen im ersten Hystereseyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$	83
4.29 BNT-6,3BT: Ferroelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $P(E)$, (d-f) $\epsilon'_{33}(E)$	86
4.30 BNT-6,3BT: Piezoelektrische Größen im zweiten Zyklus für ausgewählte Temperaturen, alle drei Richtungen. (a-c) $S(E)$ und (d-f) $d'_{33}(E)$	86
4.31 Exemplarische Stromkurven für $\langle 111 \rangle$ -orientiertes BNT-5,8BT, bei (a) 25 °C mit einem Polungsfeld, (b) 75 °C mit zwei Polungsfeldern und (c) 120 °C ohne eindeutiges Polungsfeld.	87
4.32 Polungsfelder für $x = 0,036; 0,058; 0,063$. Die vertikalen Linien entsprechen den Depolarisationstemperaturen.	88
4.33 P_{max} (a-c) und P_{rem} (d-f) für BNT-3,6BT, BNT-5,8BT und BNT-6,3BT.	89

4.34	Die Differenz der Polarisierung bei maximalem Feld P_{max} und der remanenten Polarisation P_{rem} zwischen 1. und 2. Zyklus. P_{max} : (a-c) und P_{rem} : (d-f) für BNT-3,6BT, BNT-5,8BT und BNT-6,3BT.	92
4.35	S_{rem} (a-c) und d_{33}^* (d-f) für BNT-3,6BT, BNT-5,8BT und BNT-6,3BT.	95
4.36	$S(E)$ bei 50 °C in $\langle 001 \rangle$ -Richtung für (a) BNT-5,8BT und (b) BNT-6,3BT. . . .	96
4.37	d'_{33} bei Maximalfeld (a-c) und bei Nullfeld nach Polungszyklus mit positivem Feld (d-f) für BNT-3,6BT, BNT-5,8BT und BNT-6,3BT.	98
A.1	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung für BNT-3,6BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	103
A.2	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung für BNT-3,6BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	104
A.3	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung für BNT-3,6BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	104
A.4	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung für BNT-5,8BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	105
A.5	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung für BNT-5,8BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	106
A.6	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung für BNT-5,8BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	106
A.7	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung für BNT-6,3BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	107
A.8	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung für BNT-6,3BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	108
A.9	Feldabhängige Hysteresen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung für BNT-6,3BT: (a) $P(E)$, (b) $S(E)$, (c) $\epsilon'_{33}(E)$, (d) $d'_{33}(E)$ bei allen gemessenen Temperaturen.	108

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über Punktgruppen in den sieben Kristallsystemen [55].	18
2.2	Literaturdaten für BNT-100xBT mit $x = 0,04; 0,05; 0,06$	32
4.1	Theoretische Werte der einzelnen Zusammensetzungen.	44
4.2	ICP Messung ohne Berücksichtigung von Titan.	44
4.3	ICP Messung mit Berücksichtigung von Titan.	44
4.4	Zusammensetzung in Schmelze und Kristall mit Fehler im Ba-Gehalt.	45
4.5	Übersicht der charakteristischen Daten aus dem Polungszyklus bei Raumtemperatur und 100 mHz.	49
4.6	Übersicht der abgelesenen Größen, abgelesen bei 1 kHz; up = ungepolt, p = gepolt; $\epsilon'_{up,p}$ und $\tan(\delta)_{up,p}$ bei 30 °C, ϵ'_m bei T_m	62
4.7	Übersicht über die Richtungsabhängigkeit der unepolten und der gepolten Proben. Die Absolutwerte $\Delta\epsilon'_{up} = \epsilon'_{up}(1\text{ kHz}) - \epsilon'_{up}(100\text{ kHz})$ beziehen sich auf eine einzelne Probe. Die prozentualen Werte Δ_p beziehen sich auf den jeweiligen Maximalwert der Zusammensetzung. *Die Werte der <110>-orientierten Probe von BNT-3,6BT werden für die folgende Analyse nicht berücksichtigt, da davon ausgegangen wird, dass die Werte verfälscht sind.	63
4.8	Depolarisationstemperatur und Polarisation aus Polungszyklus sowie TSDC Messung.	70
4.9	S und d_{33}^* für <001>-orientierte Proben bei 50 °C.	96

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, 10. November 2015

Deborah Schneider

Copyright

Die Ergebnisse dieser Doktorarbeit sind bereits teilweise veröffentlicht:

- Kapitel 4.2: „Elektrische Charakterisierung: Großsignal bei Raumtemperatur“:
D. Schneider, W. Jo, J. Rödel, D. Rytz, T. Granzow. Anisotropy of ferroelectric behavior of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ single crystals across the morphotropic phase boundary. *Journal of Applied Physics*, 116:044111, 2014.

©(2014) AIP Publishing LLC.

- Kapitel 4.3 : „Bestimmung von T_{F-R} und T_d “ und Kapitel 4.4: “Temperaturabhängiges Polungs- und Umschaltverhalten“ :
D. Schneider, J. Rödel, D. Rytz, T. Granzow. Orientation-dependence of thermal depolarization and phase development in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 98:3966-3974, 2015.

©(2015), The American Ceramic Society.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Deborah Schneider
Geburtsdatum	19. Mai 1985
Geburtsort	Frankfurt am Main
Nationalität	deutsch

Ausbildung

1991-1995	Grundschule: Ebelfeldschule, Frankfurt am Main
1995-2004	Gymnasium: Liebigschule, Frankfurt am Main Abschluss: Abitur
2004-2005	Studium der Physik an der TU Darmstadt
2005-2008	Studium der Physik an der JWG-Universität Frankfurt Abschluss: Bachelor of Science
2008-2011	Studium der Physik an der JWG-Universität Frankfurt Abschluss: Master of Science

Berufliche Tätigkeiten

2008-2010	Studentische Hilfskraft, Tutorin der Übungsveranstaltungen Atomphysik, Thermodynamik und Statistische Physik, Einführung in die Festkörperphysik JWG-Universität Frankfurt
seit 2011	Promotion, Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe Materialwissenschaften, TU Darmstadt

Veröffentlichungen

D. Schneider, W. Jo, J. Rödel, D. Rytz, T. Granzow. Anisotropy of ferroelectric behavior of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ single crystals across the morphotropic phase boundary. *Journal of Applied Physics*, 116:044111, 2014.

D. Schneider, J. Rödel, D. Rytz, T. Granzow. Orientation-dependence of thermal depolarization and phase development in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 98:3966-3974, 2015.

Vorträge

D. Schneider, W. Jo, D. Rytz, T. Granzow, J. Rödel. Direction-dependence of ferroelectric properties in lead-free single crystals. ISAF, Pennstate, USA, 2014.

D. Schneider, W. Jo, D. Rytz, T. Granzow, J. Rödel. Direction-dependence of ferroelectric properties in lead-free single crystals. International Workshop on Lead-Free Piezoelectrics, Beijing, China, 2014.